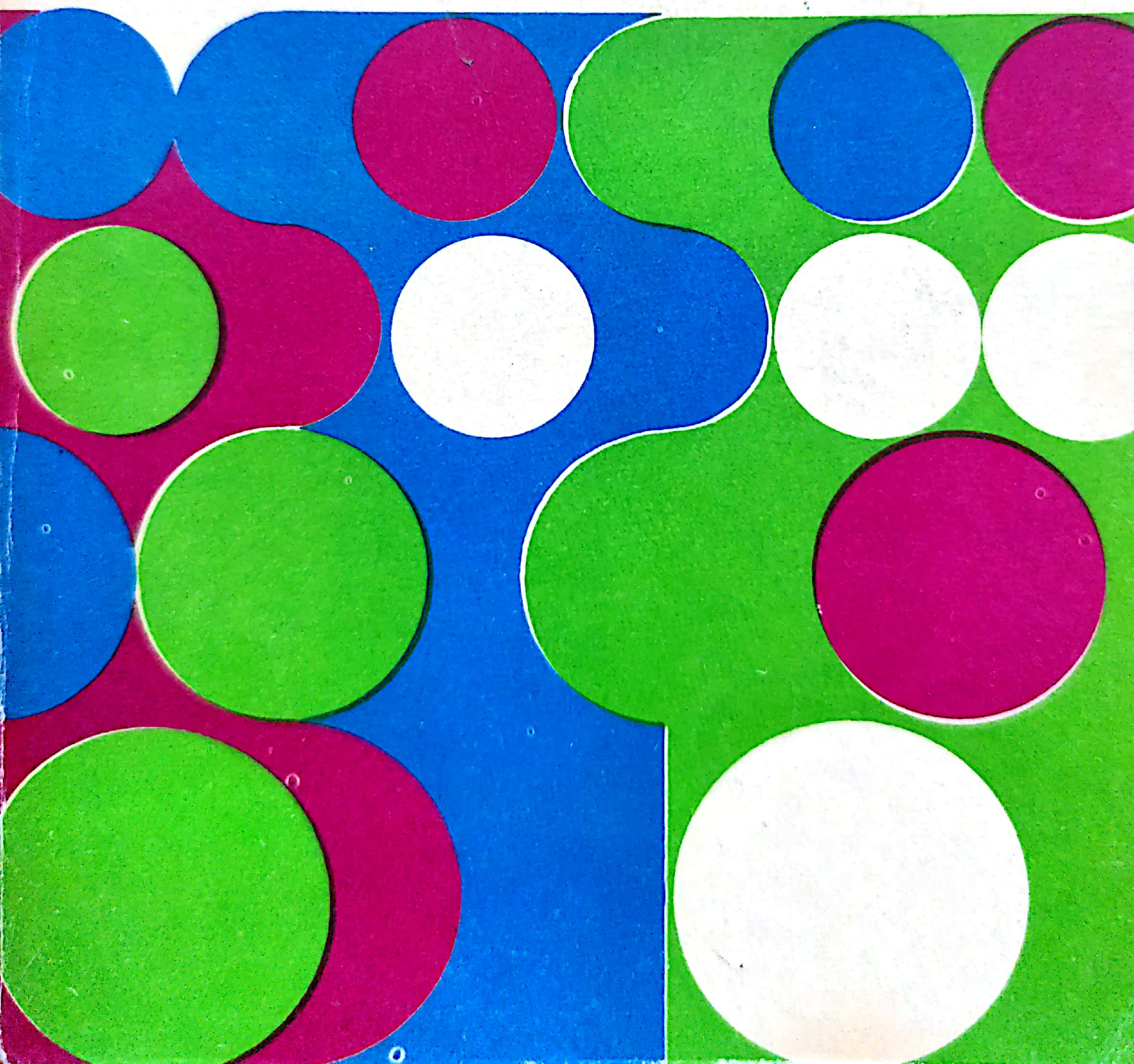
M. Iușut

Probleme de chimie generală și anorganică



Mihail Iuşut

Probleme de chimie generală şi anorganică



Editura tehnică

Bucureşti – 1981

Lucrarea este structurată în două părți: chimie generală și chimie anorganică.

În prima parte sînt tratate sub formă de probleme noțiuni de chimie fizică (structura atomului, legătura chimică, stări de agregare ale materiei, sisteme cu mai multe componente, echilibrul chimic, electrochimie, termochimie), de teoria protolitică a acizilor și bazelor și aplicațiile de calcul ale legilor ponderale ale chimiei (determinarea formulei chimice a substanțelor, echivalentul-gram, puritate și randament).

Partea a doua cuprinde probleme referitoare la proprietățile elementelor din sistemul periodic și ale compușilor acestora, incluzînd și trei capitole speciale: reacții chimice, reacțiile cationilor și anionilor, identificarea substanțelor pe baza reacțiilor lor caracteristice.

Lucrarea cuprinde aproximativ 600 de probleme cu grad de dificultate ridicat, propuse la concursuri din țară și străinătate.

Pentru a mări accesibilitatea și sfera de interes a cărții marea majoritate a problemelor sînt integral rezolvate și comentate.

Lucrarea poate fi utilă elevilor de liceu, celor care doresc să urmeze o facultate cu profil chimic, celor care se pregătesc pentru olimpiadele interne sau internaționale, studenților din primii ani ai facultăților chimice, profesorilor pentru pregătirea cercurilor de chimie.

Prefață

Culegerea de probleme constituie un îndrumar util în fixarea, extinderea și aplicarea practică a cunoștințelor de chimie generală și anorganică. Conținutul problemelor reflectă fidel programa școlară actuală de chimie, incluzînd pe lîngă aplicațiile la capitolele tradiționale și probleme din domeniul chimiei fizice și al chimiei analitice.

Lucrarea este structurată în două părți: chimia generală și chimia anorganică. În prima parte sînt tratate, sub formă de probleme, noțiuni de chimie fizică (structura atomilor, legătura chimică, particularități ale stărilor de agregare ale materiei, sisteme cu mai mulți componenți, echilibrul chimic, electrochimie, termochimie) precum și noțiuni de teoria protolitică a acizilor și bazelor și aplicații de calcul ale legilor ponderale ale chimiei.

Partea a doua a cărții conține probleme fundamentate pe proprietățile elementelor chimice și la identificarea substanțelor pe baza reacțiilor lor caracteristice.

Problemele sînt rezolvate în strînsă conexiune cu cunoștințele de fizică și de matematică ale elevilor. Autorul pune însă accentul pe particularitățile transformărilor chimice, pe logica lor internă, iar instrumentul fizico-matematic apare ca un auxiliar, fără îndoială necesar pentru cuprinderea cantitativă a fenomenelor chimice.

Problemele, selecționate dintr-un material bibliografic bogat, au în majoritatea cazurilor un grad de dificultate ridicat. Pentru a mări accesibilitatea și sfera de interes a cărții, majoritatea rezolvărilor sînt integrale și însoțite de comentarii. În lucrare se întîlnesc probleme a căror rezolvare poate fi algoritmizată, tipizată (probleme privitoare la amestecuri, echilibre chimice, ș.a.), dar și probleme cu caracter de unicat, în măsură să stimuleze ingeniozitatea elevilor.

Lucrarea cuprinde numeroase probleme care au fost propuse la concursuri profesionale interne și din alte țări, precum și la olimpiade internaționale de chimie.

În organizarea materialului autorul a avut în vedere posibilitatea însușirii gradate a noțiunilor prin succesiunea problemelor într-o ordine logică, după gradul lor de dificultate, în cadrul fiecărui capitol. Pe parcursul întregii culegeri se urmărește cu consecvență evidențierea caracteristicilor fenomenului chimic. În sprijinul aces-

tui deziderat sînt formulate și o serie de probleme cu suport experimental, care își pot găsi rezolvare în laboratoarele școlare, sub îndrumarea directă a profesorului și folosirea unui material didactic ușor accesibil.

Autorul nu este preocupat numai de conținutul lucrării, ci și de metodica expunerii materialului, în scopul obținerii celor mai favorabile efecte pedagogice : pentru a obișnui elevii să consulte literatura de specialitate, a propus și probleme care solicită rezolvări teoretice ample și care nu pot fi soluționate decît prin consultarea sursei bibliografice indicate în carte.

Culegerea de probleme se adresează unui cerc larg de cititori. Ea poate fi utilă elevilor de liceu, participanților la concursurile profesional-științifice interne și internaționale, candidaților la concursurile de admitere în facultățile cu profil chimic, studenților din primul an de studiu în învățămîntul superior tehnic, precum și profesorilor de liceu în vederea pregătirii cercurilor de chimie etc.

Remarc oportună apariția acestei culegeri de probleme, care nu îmbogățește patrimoniul numai prin noi enunțuri de probleme și prin sistematizarea lor originală, dar și prin materializarea clară a concepției care evidențiază că în caracterizarea transformărilor chimice există o metodologie complexă de abordare, în care primează evoluția fenomenului chimic și nu rezolvările de rutină. De altfel, testarea cărții în timp, de un cerc larg de cititori, va constitui cel mai bun indiciu al calităților textului de față.

Profesor Dr. Docent **Rodica Vîlcu**

Cuprins

Listă de simboluri

— masă atomică (număr de masă)
$\mathcal{A}$ — mulţime de mase atomice
c — concentraţie
d — densitate relativă
e^- — simbolul electronului
E — echivalent-gram
G — entalpie liberă Gibbs
H — entalpie de reacţie (efect termic)
I — intensitatea curentului electric (în A)
K — constantă de echilibru (K_c, K_p, K_x) sau coeficient de absorbţie al gazelor
K_c — constantă crioscopică
K_e — constantă ebulioscopică
M — masă moleculară (uneori atomică) sau molaritate
$\mathcal{M}$ — mulţimea maselor atomice ale elementelor din sistemul periodic
M_e — masa molară la echilibru
Me — simbolul general al unui metal
n — simbolul neutronului (^1_0n)
N — normalitate
$\mathbb{N}$ — mulţimea numerelor naturale (1, 2, 3, ...)
$\mathbb{N}^*$ — mulţimea numerelor naturale + zero (0, 1, 2, 3, ...)
p — presiune parţială (în N/m^2)
$^1_{+1}p$ — simbolul protonului
P — presiune totală (în N/m^2)
P_s — produs de solubilitate
P_w — produsul ionic al apei
q — compoziţie procentuală
Q — cantitate de electricitate (în C)
$\mathcal{R}$ — simbolul general al unui element
t — temperatură (în °C) sau timp (în s)
T — temperatură absolută (în K)
V — volum (în l sau m^3)
V_m — volum molar
Z — număr atomic
α — grad de disociaţie
ε — potenţial redox
η — randament
λ — conversie (grad de transformare)
π — constantă (= 3,14) sau presiune osmotică
ρ — densitate absolută
ρ° — densitate absolută (la 273 K şi 1 atm)
φ — constantă
Δ — operator de variaţie
Σ — operatorul sumă
Π — operatorul produs

Prescurtări

at-g — atom-gram
atm — atmosferă
c.n. — condiţii normale (273 K, 1 atm)
ion-g — ion-gram
mol — moleculă-gram
val — echivalent-gram

Valorile unor constante

R — constanta universală a gazelor

$$R = 0{,}082\,\frac{atm \cdot l}{mol \cdot K} = 8{,}31\,\frac{J}{mol \cdot K} = 62\,400\,\frac{mm\,Hg \cdot cm^3}{mol \cdot K}$$

$\mathcal{N}$ — numărul lui Avogadro

$$\mathcal{N} = 6{,}023 \cdot 10^{23}$$

$\mathcal{F}$ — constanta lui Faraday

$$\mathcal{F} = 96\,500\ C$$

Indicații

— Masa moleculară a aerului este 28,9 ; aerul conține 20% oxigen și 80% azot în volum (valori diferite de cele menționate sînt specificate în textul problemelor).
— În probleme sînt utilizate masele atomice din anexa I, rotunjite la valoarea întreagă cea mai apropiată (excepțiile sînt specificate).
— Problemele care au fost propuse de țările organizatoare ale Olimpiadelor Internaționale de Chimie (O.I.Ch.) pentru orientarea studiului individual al participanților sînt succedate de numele țării respective și anul organizării.
— Problemele precedate de litera e se recomandă a fi rezolvate și experimental, în laboratoare (sub îndrumarea profesorului).

Partea I

Probleme de chimie generală

1. Noţiunile fundamentale ale chimiei

1.1. Structura atomului

1. Pentru determinarea masei atomice a unui element care formează compuşi volatili se procedează astfel:

a) se determină densitatea de vapori a unui număr cît mai mare de combinaţii ale elementului respectiv;

b) prin metode analitice se determină conţinutul procentual în element al fiecărei substanţe.

În tabelul 1 se dau astfel de determinări:

Tabelul 1

Substanţa	Densitate faţă de aer (d_i)	Element X% (q_i)
A	0,553	75,00
B	2,561	64,50
C	1,522	27,27
D	1,038	80,00
E	2,699	92,31
F	0,968	42,85

Să se determine masa atomică a elementului necunoscut şi să se dea toate explicaţiile necesare.

Rezolvare. Conform teoriei atomiste, un element nu poate intra într-o combinaţie oarecare într-o fracţiune mai mică decît un atom. Prin urmare, cantitatea minimă posibilă de element dintr-un mol de combinaţie reprezintă masa atomică (exprimată în grame). Problema revine deci la a calcula cantităţile de element din combinaţiile sale

şi de a alege valoarea cea mai mică. Cantităţile de element X dintr-un mol de substanţă $A, \ldots, F$ sînt:

$$m_i = M_i \cdot \frac{q_i}{100} = 28{,}9 \cdot d_i \frac{q_i}{100} = 0{,}289(d_i q_i)$$

Se alege cea mai mică valoare a lui m_i drept masă atomică:

$$A_X = \min\ m_i = 0{,}289 \cdot \min(d_i q_i)$$

$$m_A = 11{,}98 ;\ m_B = 48{,}03 ;\ m_C = 11{,}99 ;\ m_D = 23{,}99 ;\ m_E = 72{,}00 ;$$

$$m_F = 11{,}98 ;\ A_X \approx 12\ (X = \text{carbon})$$

2. Rezultatele unei analize au fost prezentate sub forma tabelului 2:

Tabelul 2

Substanţa	Densitatea faţă de aer (d_i)	Element X% (q_i)
A	3,391	63,30
B	0,622	88,88
C	2,179	76,19
D	1,038	53,33
E	1,522	72,72
F	0,968	57,14

Să se determine masa atomică a elementului X.

R. Cele mai mici valori pentru m_i sînt:

$m_A = 15{,}976$; $m_D = 15{,}984$; $m_F = 15{,}997$. X este oxigenul.

3. Care dintre ionii următori: Ca^{2+}, O^{2-}, S^{2-}, Na^+, Be^{2+}, F^-, Al^{3+} au configuraţia electronică a neonului?

Olimpiadă 1973

R. O^{2-}, F^-, Na^+, Al^{3+}. Trebuie să existe egalitatea $Z - x = 10$, în care Z este numărul de ordine al elementului respectiv, x este sarcina ionului, iar 10 este numărul de ordine al neonului. Pentru F^- de exemplu rezultă: $9-(-1) = 10$ etc.

4. Stabiliţi numărul atomic al elementelor care în anumite condiţii pot forma ioni cu următoarea configuraţi electronică: $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^{10}$.

Olimpiadă 1975

R. Ionii elementelor respective au configuraţie de metal tranziţional. Substratul $3d$ este complet începînd cu elementul cupru: $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^{10}\ 4s^1$. Ionii cu structura electronică $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^{10}$ sînt deci: Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}, As^{5+}, Se^{6+}, Br^{7+}.

5. Din ce cauză lantanidele, cu numere atomice de la 58 la 71, deci 14 elemente, au proprietăţi chimice şi fizice atît de asemănătoare ? Care este valenţa cea mai frecventă a lantanidelor în compuşii lor?

R. P. Ungară 1975

R. Lantanidele completează cu electroni substratul interior $4f$, fapt care nu afectează structura electronică exterioară $6s^2\ 5d^1$ ce determină majoritatea proprietăţilor fizice şi chimice. Valenţa obişnuită este 3.

6. Identificaţi izotopii cu următoarele structuri nucleare : 3 protoni ($3p$) şi 4 neutroni ($4n$) ; $5p$ şi $6n$; $9p$ şi $10n$; $10p$ şi $10n$; $13p$ şi $14n$; $15p$ şi $16n$; $19p$ şi $20n$; $23p$ şi $28n$; $40p$ şi $51n$; $45p$ şi $58n$; $47p$ şi $61n$; $71p$ şi $104n$.

R. Cunoscîndu-se Z = nr. de protoni = nr. de electroni şi A = = nr. protoni + nr. neutroni, se poate scrie simbolul izotopului ${}^{A}_{Z}\mathcal{R}$. Pentru primul caz, $Z = 3$ şi $A = 3 + 4 = 7$, rezultă ${}^{7}_{3}Li$ etc.

7. Izotopul unui element $\mathcal{R}$ are următoarea compoziţie nucleară: $13p$ şi $14n$. Care este formula oxidului acestui element? Dar formula oxidului izotopului cu $13p$ şi $13n$?

Olimpiadă 1973

R. Izotopul cu $Z = 13$ şi $A = 13 + 14 = 27$ este ${}^{27}_{13}Al$ ce formează ${}^{27}_{13}Al_2O_3$. Izotopul cu $Z = 13$ şi $A = 26$ este ${}^{26}_{13}Al$ ce formează ${}^{26}_{13}Al_2O_3$.

8. Ştiind că într-o reacţie nucleară se degajă o energie de $1{,}8\cdot10^4$ jouli, să se calculeze masa care corespunde acestei energii.

Olimpiadă 1977

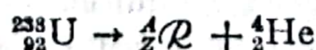
R. Între masă şi energie există relaţia lui Einstein: $E = mc^2$, în care $c = 3\cdot10^8$ m/s este viteza luminii în vid.

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{1{,}8\cdot10^4}{9\cdot10^{16}} = 2\cdot10^{-13}\ \text{kg}.$$

9. Care este simbolul chimic şi numărul atomic al izotopului obţinut din uraniu ${}^{238}_{92}U$ prin emiterea unei particule α?

R. P. Ungară 1975

R. Particulele α sînt nuclee de heliu ${}^{4}_{2}He$. Reacţia nucleară care are loc este deci:



$${}^{238}_{92}U \rightarrow {}^{A}_{Z}\mathcal{R} + {}^{4}_{2}He$$

Din legile conservării masei (aproximativă, deoarece, conform legii lui Einstein, apare un defect de masă ca urmare a energiei foarte mari ce se degajă) și a sarcinii, se obțin relațiile:

$$238 \approx A + 4; \qquad 92 = Z + 2$$

Este deci vorba de un izotop al thoriului ${}^{234}_{90}Th$.

10. Pe baza noțiunilor de structură a atomului, completați reacțiile nucleare următoare:



$$ {}^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + ? \qquad (I)$$



$$ {}^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + ? \qquad (II)$$



$$? + {}^{6}_{3}Li \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{3}_{1}H \qquad (III)$$



$$ p + {}^{7}_{3}Li \rightarrow {}^{4}_{2}He + ? \qquad (IV)$$

Olimpiadă 1977

R. Simbolurile complete ale protonului și neutronului sînt: ${}^{1}_{+1}p$ și ${}^{1}_{0}n$. Rezultă:



$$ {}^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n \qquad (I)$$



$$ {}^{2}_{1}H + {}^{3}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + {}^{2}_{0}n \qquad (II)$$



$$ {}^{1}_{0}n + {}^{6}_{3}Li \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{3}_{1}H \qquad (III)$$



$$ {}^{1}_{+1}p + {}^{7}_{3}Li \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{4}_{2}He \qquad (IV)$$

11. Cît reprezintă, în grame, o unitate atomică de masă (u.a.m.)?

R. 1 u.a.m. este a 12-a parte din masa atomului de carbon ${}^{12}_{6}C$. Masa absolută a unui atom de ${}^{12}_{6}C$ este:

$$m_a = \frac{A_C}{\mathcal{N}} = \frac{12}{6{,}023 \cdot 10^{23}}\ \text{g}$$

1 u.a.m. reprezintă deci:

$$\frac{m_a}{12} = \frac{12}{12 \cdot \mathcal{N}} = 1{,}66 \cdot 10^{-24}\ \text{g}.$$

12. Să se determine pentru uraniu ${}^{238}_{92}U$:

a) repartiția electronilor pe straturi;
b) masa nucleului atomic (kg);
c) raza nucleului (metri);
d) densitatea nucleului (kg/m³).

R. a) $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^{10}\ 4s^2p^6d^{10}f^{14}\ 5s^2p^6d^{10}f^3\ 6s^2p^6d^1\ 7s^2$;

b) cunoscînd că masa atomică a unui element este egală cu masa atomului exprimată în u.a.m. și că masa nucleului este practic egală cu

masa atomică, rezultă că masa nucleului unui atom se poate calcula cu formula $m_{nucleu} \cong A$ (u.a.m.) $= A \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-27}$ (kg) $= 395{,}08 \cdot 10^{-27}$ kg;

c) raza nucleului se calculează cu formula din fizica nucleară:

$$r = 1{,}5 \cdot 10^{-15} \sqrt[3]{A} = 1{,}5 \cdot 10^{-15} \sqrt[3]{238} = 9{,}3 \cdot 10^{-15} \text{ m};$$

d) $\rho_{nucleu} = \dfrac{m_{nucleu}}{V_{nucleu}}$, unde $V_{nucleu} = \dfrac{4}{3}\pi r^3$ este volumul nucleului considerat sferic:

$$\rho_{nucleu} = \frac{1{,}66 \cdot 10^{-27} \cdot A}{\frac{4}{3}\pi(1{,}5 \cdot 10^{-15}\sqrt[3]{A})^3} = \frac{1{,}66 \cdot 10^{-27}}{\frac{4}{3} \cdot 3{,}14 \cdot (1{,}5)^3 \cdot 10^{-45}} \cong 1{,}17 \cdot 10^{17} \text{ kg/m}^3.$$

(Deci densitatea nucleară este aceeași pentru toate elementele — nu depinde de A — și după cum se constată are o valoare impresionant de mare).

1.2. Sistemul periodic al elementelor

1. Se dau trei perechi de raze ionice:

a) raza ionică a Br^- = 1,95 Å și a I^- = 2,16 Å;
b) raza ionică a Cl^- = 1,81 Å și a K^+ = 1,33 Å;
c) raza ionică a Fe^{2+} = 0,74 Å și a Fe^{3+} = 0,64 Å.

Observați relațiile dintre ionii fiecărei perechi și explicați valorile volumelor ionice prin compararea unuia cu celălalt.

R. P. Ungară 1975

R. a) volumul ionic crește în grupă cu Z; b) pentru același Z, volumul anionului este mai mare decît al cationului; c) pentru același element volumul cationului scade cu numărul electronilor pierduți.

2. Din analiza proprietăților elementelor din sistemul periodic rezultă că magneziul se aseamănă uneori cu metalele alcalino-pămîntoase, alteori cu metalele subgrupei zincului.

Să se compare: a) structura atomilor; b) poziția în seria de activitate a metalelor; c) posibilitățile de obținere a metalului pur din combinațiile sale; d) proprietățile hidroxizilor; e) solubilitatea sulfaților; f) comportarea hidroxizilor față de soluția amoniacală; g) compușii naturali, și să se analizeze corectitudinea atașării magneziului la o subgrupă sau alta.

Olimpiadă U.R.S.S.

3. Oxidul unui element necunoscut A aflat în grupa a cincea a sistemului periodic al elementelor, prin interacțiune cu oxidul metalului B așezat în grupa a doua a sistemului periodic formează o sare în care

la fiecare atom de element A corespunde un atom de metal B. Determinați formula sării, dacă se cunoaște că la formarea a 2,2260 g de sare se cosumă 0,8064 g oxid al metalului B.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Elementele grupei a cincea, cu excepția azotului, formează oxizi stabili numai în stările de oxidare 3 sau 5. Elementele din grupa a doua sînt divalente. Fie $bBO \cdot aA_2O_x$, (în care $x = 3$ sau 5, $a, b \in N$) formula sării.

Se cunosc rapoartele:

$$\frac{\text{nr. atomi de metal B}}{\text{nr. atomi de nemetal A}} = \frac{b}{2a} = 1 \quad (1)$$

$$\frac{\text{masă sare}}{\text{masă BO}} = \frac{b(M_B + 16) + a(2M_A + 16x)}{b(M_B + 16)} = \frac{2,2260}{0,8064} \quad (2)$$

Aplicînd în (2) o proprietate a rapoartelor egale se obține:

$$\frac{2a(M_A + 8x)}{b(M_B + 16)} = \frac{2,2260 - 0,8064}{0,8064} = \frac{1,4196}{0,8064} \quad (2')$$

Se face mai întîi în (2') $x = 5$. Se obține, ținînd seama și de (1):

$$\frac{M_A + 40}{M_B + 16} = \frac{1,4196}{0,8064} \quad (3)$$

În relația (3) se face pe rînd $M_A = 31$(A = P), $M_A = 75$ (A = As) și $M_A = 122$ (A = Sb) și se alege acea valoare a lui M_A care corespunde unui metal din grupa a doua. Pentru $M_A = 31$ se obține $M_B = 24,33$ (B = Mg).

Din relația (1), $b = 2a$, rezultă că cea mai simplă formulă a sării ($a = 1$, $b = 2$) este: $2\,MgO \cdot P_2O_5$, sau $Mg_2P_2O_7$ (pirofosfatul de magneziu).

4. Trei elemente A, B, C se găsesc în aceeași perioadă a sistemului periodic și formează compușii A_2B și AC, care în reacția cu HCl dau niște compuși gazoși, dintre care unul se autoaprinde, altul poate arde în aer. Combinația lui A cu clorul este solubilă în apă, iar soluția ei are un caracter slab acid. Compusul lui B cu clorul reacționează energic cu apa, iar C formează cu clorul mai mulți compuși cu miros neplăcut. Care sînt elementele A, B, C ?

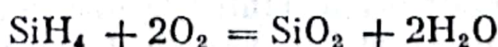
U.R.S.S. 1972

R. A = Mg ; B = Si ; C = S ; $A_2B = Mg_2Si$, AC = MgS.

Transformările descrise sînt:



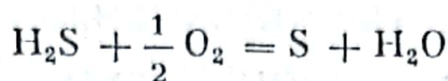
$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4$$



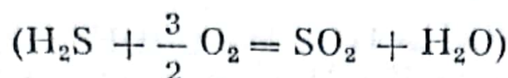
$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$



$$MgS + 2HCl = MgCl_2 + H_2S$$

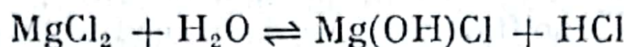


$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 = S + H_2O$$

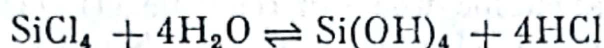


$$(H_2S + \frac{3}{2}O_2 = SO_2 + H_2O)$$

Soluția de $MgCl_2$ este slab acidă datorită hidrolizei parțiale :



$$MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)Cl + HCl$$



$$SiCl_4 + 4H_2O \rightleftharpoons Si(OH)_4 + 4HCl$$

Compușii sulfului cu clorul sînt S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4.

5. Cantități egale din două elemente A și B din aceeași grupă a sistemului periodic se combină energic la cald formînd un compus stabil D. Să se determine elementele A și B și formula compusului D.

R. Se elimină evident metalele din grupele 1 și 2. Compusul D este gazos, deci cel puțin unul din elementele A și B este un gaz. Se elimină deci și elementele din grupele 3 și 4. Azoturile de P, As, Sb și Bi, ca și sulfurile de Se și Te sînt solide.

Combinațiile halogenilor între ei sînt în general instabile. Deci compusul D nu poate fi decît hidrura unui halogen sau un oxid al sulfului. Deoarece D conține 50% A și 50% B se exclude posibilitatea ca D să fie un hidracid halogenat (s-ar obține echivalentul halogenului = 1, imposibil). D este deci un oxid al sulfului cu formula S_2O_x.

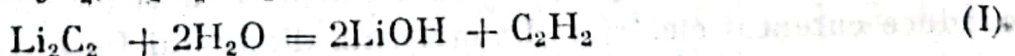
$$m_S = m_O \Rightarrow 2 \cdot 32 = 16 \cdot x; \quad x = 4.$$

Rezultă că oxidul are formula S_2O_4 sau SO_2. Deci D = SO_2 ; A = S ; B = O.

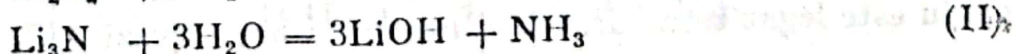
6. Prin reacția cu apa a 3,5 g de substanță necunoscută X, formată de două elemente din perioada a II-a, s-au obținut după fierbere, 2,24 l gaz (c.n.), iar soluția s-a colorat la adăugare de fenolftaleină în roșu. Cum se poate obține substanța X ? Poate exista o altă combinație cu aceeași compoziție calitativă, dar cu o altă compoziție cantitativă ?

Olimpiadă U.R.S.S.

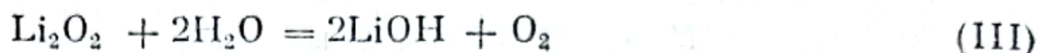
R. Dintre substanțele formate între ele de elementele perioadei a II-a : Li_3B, Li_2C_2, Li_3N, Li_2O_2, LiF, BeB_2(BeB_6, BeB_{12}), Be_2C, Be_3N_2, BeO, BeF_2, B_4C, BN, B_2O_3, BF_3, C_2N_2, CO_2(CO), CF_4, N_xO_y, NF_3, F_2O, pot degaja gaze la tratare cu apa doar compușii Li_2C_2, Li_3N, Li_2O_2, Be_2C, Be_3N_2, C_2N_2, F_2O :



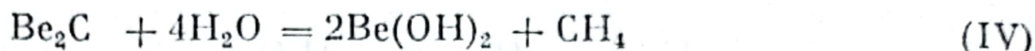
$$Li_2C_2 + 2H_2O = 2LiOH + C_2H_2 \quad (I)$$



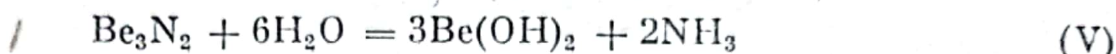
$$Li_3N + 3H_2O = 3LiOH + NH_3 \quad (II)$$



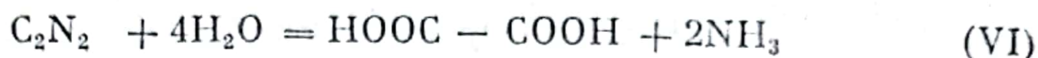
$$Li_2O_2 + 2H_2O = 2LiOH + O_2 \qquad (III)$$



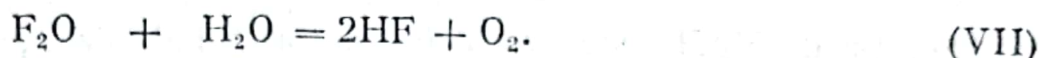
$$Be_2C + 4H_2O = 2Be(OH)_2 + CH_4 \qquad (IV)$$



$$Be_3N_2 + 6H_2O = 3Be(OH)_2 + 2NH_3 \qquad (V)$$



$$C_2N_2 + 4H_2O = HOOC - COOH + 2NH_3 \qquad (VI)$$



$$F_2O + H_2O = 2HF + O_2. \qquad (VII)$$

Culoarea roşie a fenolftaleinei indică un mediu puternic bazic după hidroliză, deci poate avea loc una din reacţiile (I), (II) sau (III). Numeric verifică numai ecuaţia (II). Deci X $= Li_3N$ ($6\,Li + N_2 = 2\,Li_3N$). O altă substanţă formată numai din Li şi N este LiN_3 (azida de litiu).

1.3. Legătura chimică

1. Să se scrie structurile electronice ale următoarelor substanţe, arătînd care sînt ionice şi care neionice: KBr, H_2S, $MgCl_2$, CH_3Cl, NaClO, PH_3, NH_4Cl, $SiCl_4$, NF_3, CH_3OH.

R. S. România 1974

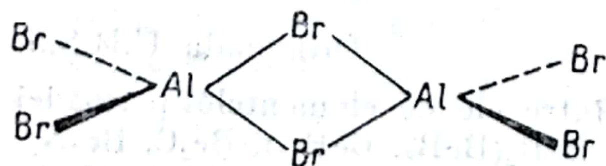
R. Sînt ionice KBr, $MgCl_2$, NaClO, NH_4Cl (ultimele două substanţe conţin şi legături covalente în anion, respectiv cation).

2. Care este explicaţia faptului că osmiul poate forma OsF_8 dar nu şi $OsCl_8$?

R. Opt sfere cu dimensiunile atomului de clor (voluminos) nu se pot grupa în jurul unei sfere centrale cu dimensiunile atomului de osmiu, astfel încît toate să atingă ionul central. La această interdicţie de natură geometrică se poate adăuga respingerea reciprocă dintre atomii de halogen.

3. Se dau două elemente avînd $Z = 13$ şi $Z = 35$. Să se arate configuraţia electronică şi să se discute tipul de legătură care se stabileşte la combinarea acestor două elemente.

Olimpiadă 1970



R. Elementul cu $Z = 13$ este aluminiul, iar elementul cu $Z = 35$ este bromul. Bromura de aluminiu este un compus covalent care există sub formă de dimer Al_2Br_6 în toate stările de agregare (de exemplu nu conduce curentul electric). În molecula dimerului fiecare atom de aluminiu este legat tetraedric de 4 atomi de brom (vezi şi [7] p. 319–321).

4. Explicați de ce elementele N, O și F nu pot manifesta covalența maximă egală cu numărul grupei din care face parte. Arătați și explicați ce legături chimice se realizează în compușii acestor elemente cu metalele și cu hidrogenul.

Olimpiadă 1972

R. Elementelor din perioada a II-a li se aplică strict regula octetului. De aceea atomul de azot nu poate grupa $2 \cdot 5 = 10$ electroni ce corespund la 5 covalențe, atomul de oxigen 12 electroni iar atomul de fluor 14 electroni. În funcție de caracterul electrochimic al metalului, legăturile pot fi covalente sau ionice. Cu hidrogenul se formează legături covalente.

5. Să se scrie structurile electronice ale următoarelor substanțe, presupunîndu-le complet covalente, fiecare atom, cu excepția hidrogenului, fiind presupus ca avînd octetul complet: H_2O_2, H_2SO_4, SO_4^{2-}, N_2, HNO_2, HNO_3, NO_3^-, CO_2, H_2CO_3, HCN.

R. S. România 1974

R. Vezi [5], p. 302, 451, 588, 679, 706, 982, 1001.

6. Deși atomii de carbon și de siliciu au o structură electronică foarte asemănătoare, totuși proprietățile CO_2 și SiO_2 sînt foarte diferite. Care este interpretarea acestui fapt?

R. P. Ungară 1975

R. Vezi [5], p. 935.

7. Să se arate care este structura electronică a hidrazinei N_2H_4. Cum se poate interpreta faptul că distanța dintre atomii de azot în acest compus (1,47 Å) este mult mai mare decît cea din molecula de azot (1,09 Å)?

R. P. Ungară 1975

R. În molecula hidrazinei cei doi atomi de azot sînt legați printr-o legătură simplă, pe cînd în molecula N_2 există o legătură triplă între atomii de azot (vezi și [5], p. 451 și 638).

8. Indicați moleculele (scriind semnul + în dreptul moleculelor respective) pentru care afirmația scrisă în partea stîngă a tabelului 3 este adevărată.

Olimpiada Internațională de Chimie 1975

R. Răspunsurile afirmative sînt: 1, 2, 3 pentru C_2H_4; 1, 3, 4, 6 pentru N_2H_4; 1, 3, 4 pentru H_2O_2 și 3, 4, 5 pentru H_2F_2.

Tabelul 8

Nr. crt.	Afirmația	Molecula			
		C_2H_4	N_2H_4	H_2O_2	H_2F_2
1	Există o legătură covalentă între doi atomi identici				
2	Molecula conține o legătură dublă				
3	Molecula este plană				
4	Molecula este polară				
5	Există și o legătură de hidrogen în moleculă				
6	Substanța este bazică în soluție apoasă				

9. Care legătură covalentă are polaritate mai mare : cea din molecula de HF sau de H_2O ? De ce ? Atunci care este explicația că HF are temperatura de fierbere +25°C, iar H_2O de +100°C ?

Olimpiadă 1972

R. Fluorul fiind cel mai electronegativ element, are o tendință mai pronunțată decît oxigenul de a atrage perechea de electroni a legăturii covalente. Are loc astfel o separare a sarcinilor : legătura H—F este mai polară decît legătura H—O. Legăturile de hidrogen sînt însă mai numeroase în cazul apei, care va avea deci un punct de fierbere mai ridicat (vezi și [1] p. 380).

10. Care șir al hidracizilor corespunde ordinei crescătoare a punctelor de fierbere ?

1) HF, HCl, HBr, HI ; 2) HCl, HBr, HI, HF ; 3) HI, HBr, HCl, HF ; 4) HBr, HCl, HF, HI.

Olimpiadă 1973

R. În general, punctele de fierbere cresc cu masa moleculară. Această regulă se verifică în seria HCl, HBr, HI. Datorită legăturilor de hidrogen, HF are însă cel mai ridicat punct de fierbere. Ordinea cerută este : 2) HCl, HBr, HI, HF.

11. Să se prevadă diferențele dintre punctele de fierbere ale N_2, H_2O și H_2S ținînd seama de natura legăturii dintre moleculele lor. Să se scrie formulele acestor substanțe în ordinea creșterii punctelor lor de fierbere.

Olimpiadă 1972

R. N_2, H_2S, H_2O.

12. Să se scrie în ordinea crescătoare a punctelor lor de topire substanțele din următoarele serii:

a) KCl, HBr, HF, I_2 ; b) NaI, H_2, O_2, HBr, H_2O, HI.

Olimpiadă 1977

R. a) HBr, HF, I_2, KCl ; b) H_2, O_2, HBr, HI, H_2O, NaI.

13. Să se arate care din substanțele următoare: KCl, K, HCl sînt bune conducătoare de electricitate și în ce condiții.

Olimpiadă 1977

R. K în stare solidă (conductor electronic), KCl în soluție apoasă sau în topitură, HCl în soluție apoasă (conductori ionici).

14. Examinînd structura diverselor molecule și a ionilor complecși se poate observa în majoritatea cazurilor aranjarea simetrică a atomilor și a grupelor de atomi în jurul atomului central: structura simetrică mărește stabilitatea moleculei. Totuși, în cazul apei, unghiul legăturilor H—O—H nu are valoarea de 180°, care ar corespunde aranjării simetrice, ca cea din CO_2, ci de 104,5°.

Molecula de amoniac nu are structura unui triunghi plan cu atomul de azot în centru, ci de piramidă. Cei trei atomi de H se situează în vîrfurile unui tringhi, iar atomul de N se situează deasupra sau dedesubtul triunghiului. Cum se poate explica asimetria structurală a moleculei de apă și de amoniac?

R. P. Ungară 1975

R. Se ține seama de orientarea spațială a valențelor (a norilor electronici), de fenomenul de hibridizare și de principiul întrepătrunderii maxime (legăturile stabile se formează pe direcția densității maxime de electroni), vezi și [1], p. 359.

15. Să se găsească din literatura de specialitate punctele de fierbere ale următorilor compuși:

a) CH_4, SiH_4, GeH_4 ; c) H_2O, H_2S, H_2Se ;

b) NH_3, PH_3, AsH_3 ; d) HF, HCl, HBr.

Să se traseze într-un sistem de coordonate punctele de fierbere în funcție de numărul atomic al elementului ce formează hidrura. Pentru ce compuși din seria a) verifică regula după care volatilitatea compușilor analogi scade cu creșterea masei moleculare?

R. P. Ungară 1975

R. a) $-161,6°C$; $-111,4°C$; $-90°C$;
b) $-33°C$; $-87,7°C$; $-62°C$;
c) $100°C$; $-60,3°C$; $-41,5°C$;
d) $+19,6°C$; $-83,7°C$; $-6,7°C$.

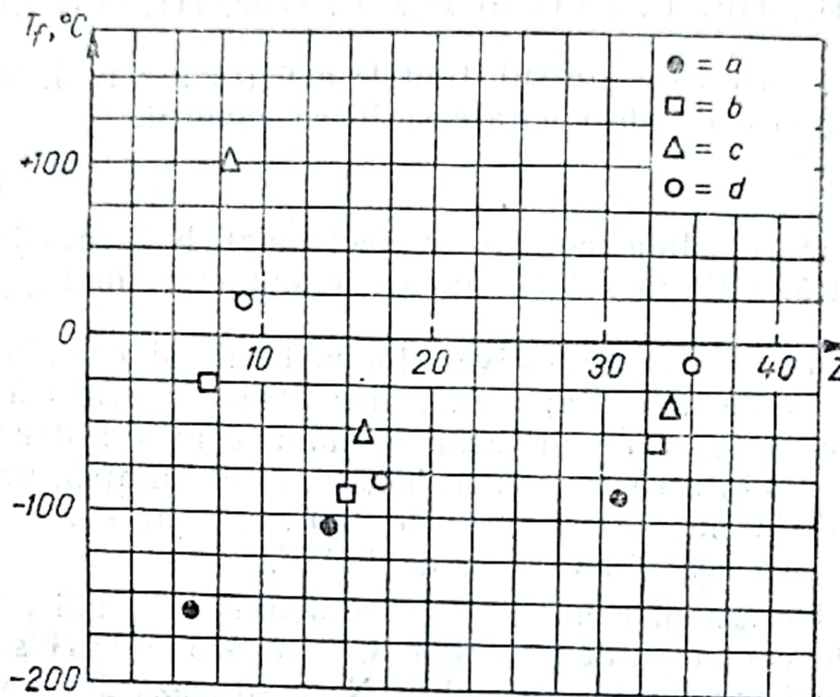


Fig. I

Între moleculele din seria a) se stabilesc forțe slabe de tip van der Waals, care sînt cu atît mai numeroase cu cît volumul moleculelor este mai mare (cu cît masa moleculară este mai mare). Ca urmare punctul de fierbere crește în această serie cu masa moleculară.

1.4. Stările de agregare ale materiei

1.4.1. Starea gazoasă

1. O butelie cu azot pierde gaz astfel încît la temperatura de 7°C, presiunea este de $8,31 \cdot 10^6$ N/m². După un timp, la temperatura de 27°C, se constată că presiunea gazului este aceeași. Să se calculeze masa de azot care a ieșit din butelie, știind că volumul buteliei este de 0,01 m³.

Admitere Facultatea de Fizică București 1977

R. $pV = \frac{m_1}{M} RT_1$; $pV = \frac{m_2}{M} RT_2$

$$\Delta m = m_1 - m_2 = \frac{pVM}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = 0,0762 \text{ kg } N_2.$$

2. Într-un tub cu volumul de 100 cm³ se introduce eter etilic ($C_2H_5OC_2H_5$) la 15°C și presiunea atmosferică $1\cdot10^5$ N/m², după care tubul este închis ermetic prin sudare. Tubul astfel sudat se încălzește la 300°C. Cîte grame de eter mai trebuie introduse în tub pentru ca presiunea în interiorul acestuia să nu depășească $5\cdot10^6$ N/m²?

R. S. Cehoslovacă 1977

R. Masa inițială de eter este

$$m_1 = \frac{p_1VM}{RT_1}.$$

Pentru ca presiunea în tub să devină $p_2 = 5\cdot10^6$ N/m² la 300°C, în tub trebuie să se introducă maximum m grame de eter:

$$m_1 + m = \frac{p_2VM}{RT_2}$$

$$m = \frac{VM}{R}\left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1}\right) = 7{,}4716 \text{ g}.$$

3. O butelie cu volumul $V = 40$ l și temperatura $t = 27$°C conține oxigen sub o presiune $p = 10^7$ N/m². După ce o parte din oxigenul din butelie a fost consumat, presiunea a scăzut la $p_1 = 5\cdot10^6$ N/m², iar temperatura la $t_1 = 7$°C. Să se calculeze:

a) masa oxigenului care se găsea inițial în butelie;

b) masa oxigenului consumat;

c) variația densității oxigenului rămas în butelie dacă butelia ar fi încălzită de la t_1 la t (nu se va lua în considerare dilatarea buteliei).

Olimpiada de fizică 1973

R. a) $m = \frac{pVM}{RT} = 5{,}134$ kg;

b) în butelie mai rămîn $m_1 = \frac{p_1VM}{RT_1} = 2{,}750$ kg de oxigen. S-au consumat deci $\Delta m = m - m_1 = 2{,}384$ kg O_2;

c) densitatea $\rho = \frac{m}{V}$ nu se schimbă deoarece volumul și masa gazului sînt aceleași la cele două temperaturi ($\Delta\rho = 0$).

4. În figura II sînt trasate diagramele a două transformări izobare ale aceleiași mase de gaz ideal.

Să se arate care din presiunile p_1 și p_2 este mai mare.

Olimpiada de fizică 1974

R. Ecuaţia unei izobare oarecare (dreaptă ce trece prin origine) este:

$$V = T\ \mathrm{tg}\alpha \qquad (1)$$

Pe de altă parte, din ecuaţia de stare $pV = \frac{m}{M} RT$ se obţine:

$$V = \frac{m}{pM} RT \qquad (2)$$

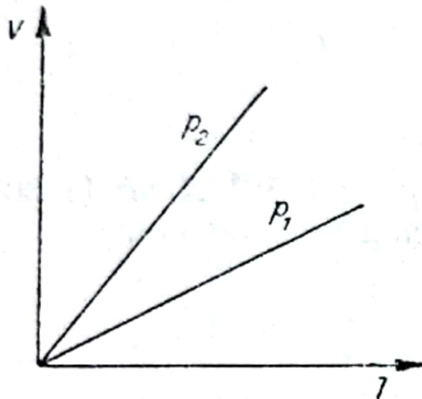


Fig. II

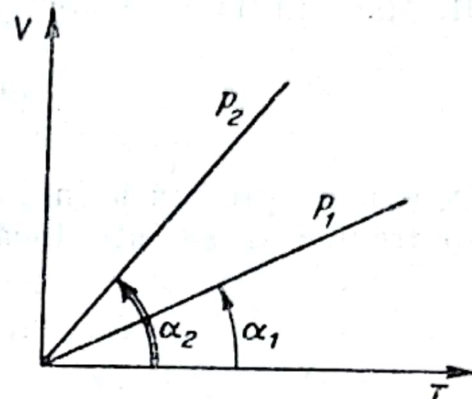


Fig. III

Din relaţiile (1) şi (2) se obţine:

$$\frac{V}{T} = \frac{mR}{M} \cdot \frac{1}{p} = \frac{\varphi}{p} = \mathrm{tg}\alpha \qquad (3)$$

$$\left(\varphi = \frac{mR}{M} = \text{const.}\right)$$

Pentru izobara $p = p_1 = \text{const.}$ de ecuaţie $V = T\ \mathrm{tg}\alpha_1$, rezultă:

$$\frac{V}{T} = \frac{\varphi}{p_1} = \mathrm{tg}\alpha_1$$

Pentru izobara $p = p_2 = \text{const.}$, de ecuaţie $V = T\ \mathrm{tg}\alpha_2$, rezultă

$$\frac{V}{T} = \frac{\varphi}{p_2} = = \mathrm{tg}\alpha_2$$

Din figura III se observă că $\alpha_2 > \alpha_1$, ceea ce implică $\mathrm{tg}\,\alpha_2 > \mathrm{tg}\,\alpha_1$, $\left(\alpha_1, \alpha_2 \in \left(0, \frac{\pi}{2}\right)\right)$.

Se obţine

$$\frac{\varphi}{p_1} < \frac{\varphi}{p_2}, \quad p_1 > p_2$$

5. O masă $m = 23$ g de aer parcurge într-un motor termic ciclul dreptunghiular $ABCD$ (figura IV). În starea iniţială din punctul A aerul are temperatura $T_A = 300$ K şi presiunea $p_A = 10^5\ \text{N/m}^2$. În

punctul B presiunea este dublă, iar în punctul C volumul este de 1,5 ori mai mare. Să se calculeze parametrii de stare corespunzători stărilor A, B, C, D.

Olimpiada de fizică 1973 (enunţ parţial)

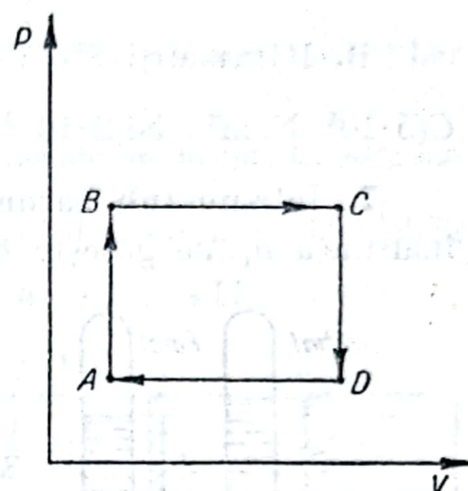


Fig. IV

R. Ecuaţia de stare pentru aerul din starea A este

$$p_A V_A = \frac{m}{M} R T_A.$$

De unde

$$V_A = \frac{mRT_A}{p_A M} = 1{,}984 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3 \approx 2 \cdot 10^{-3}\ \text{m}^3.$$

Conform enunţului, există egalităţile:

$p_B = 2p_A$ (1); $V_C = 1{,}5V_A$. (2)

Se observă din figură că transformările $A \to B$ şi $C \to D$ sînt izocore:

$V_A = V_B$ (3); $\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B}$ (4)

$V_C = V_D$ (5); $\frac{p_C}{T_C} = \frac{p_D}{T_D}$ (6)

iar transformările $B \to C$ şi $D \to A$ sînt izobare:

$p_B = p_C$ (7); $\frac{V_B}{T_B} = \frac{V_C}{T_C}$ (8)

$p_D = p_A$ (9); $\frac{V_D}{T_D} = \frac{V_A}{T_A}$ (10)

Din relaţiile de mai sus se obţin coordonatele $P-V-T$ ale punctelor: $B(2p_A;\ V_A;\ 2T_A)$, $C(2p_A;\ 1{,}5V_A;\ 3T_A)$, $D(p_A;\ 1{,}5V_A;\ 1{,}5T_A)$.

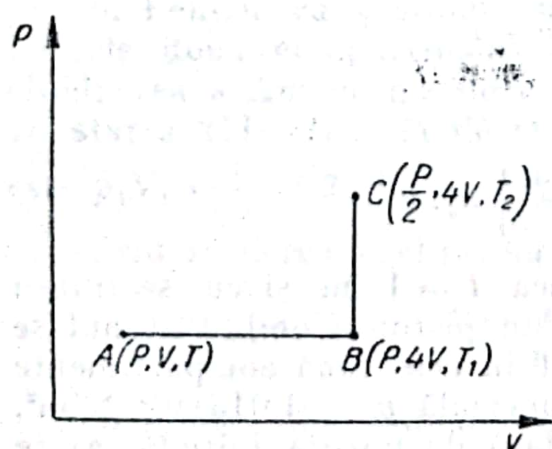


Fig. V

6. O masă $m = 160$ g de oxigen se află la presiunea $p = 10^6$ N/m² şi temperatura $t = 310°$C. Gazul este supus mai întîi unei transformări izobare pînă la un volum de patru ori mai mare şi apoi unei transformări izocore, astfel încît presiunea se micşorează de două ori (fig. V). Să se determine parametrii stării finale.

Admitere Institutul de Petrol, Gaze şi Geologie 1973

R. Parametrii $P-V-T$ ai stării finale sînt : $C\left(\frac{p}{2}; 4V; T_2\right)$ sau $C(5\cdot10^5\ N/m^2;\ 53{,}2\cdot10^{-3}\ m^3;\ 640\ K)$.

7. Într-un tub barometric, deasupra coloanei de mercur care are înălţimea h_1, se găseşte o masă de aer (fig. VI).

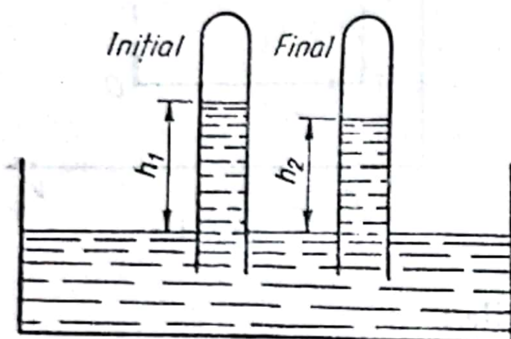


Fig. VI

Dacă se mai introduce în camera barometrică tot atît aer cît era iniţial, atunci volumul său creşte cu $\frac{1}{n}$ din valoarea sa anterioară, iar coloana de mercur scade la o înălţime h_2. Să se calculeze presiunea exterioară H, ştiind că a rămas constantă tot timpul.

Olimpiada de fizică 1973

R. Ecuaţia de stare a aerului este iniţial :

$$p_1V_1 = \frac{m}{M}RT \tag{1}$$

În starea finală, masa gazului se dublează, iar volumul devine $V_2 = V_1\left(1+\frac{1}{n}\right)$. Rezultă relaţia :

$$p_2V_1\left(1+\frac{1}{n}\right) = \frac{2m}{M}RT \tag{2}$$

În ambele stări presiunea atmosferică H este echilibrată de presiunea gazului din camera barometrică + presiunea coloanei de mercur :

$$p_1 + h_1 = H \quad (3); \qquad p_2 + h_2 = H \quad (4)$$

Din egalităţile de mai sus se obţine :

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{H-h_1}{H-h_2} = \frac{n+1}{2n}$$

De unde :

$$H = \frac{2n}{n-1}h_1 - \frac{n+1}{n-1}h_2.$$

8. Într-un cilindru închis cu lungimea $l = 1$ m şi cu secţiunea $S = 2\cdot10^{-3}$ m², plin cu oxigen, se află un piston mobil. Pistonul se află la mijlocul cilindrului, iar gazul aflat în cele două compartimente se află la 0°C şi presiunea atmosferică normală $p_0 = 1{,}013\cdot10^5$ N/m². Se deplasează pistonul cu $\Delta l = 0{,}4$ m faţă de poziţia iniţială. a) ce presiune are gazul în fiecare compartiment ? ; b) ce masă de oxigen tre-

buie să iasă dintr-unul din compartimente pentru ca pistonul lăsat liber să nu se deplaseze?

(Se consideră temperatura constantă, grosimea pistonului neglijabilă iar oxigenul gaz perfect.)

Admitere Institutul Politehnic Iași 1972

R. Transformările descrise sînt arătate în figura VII.

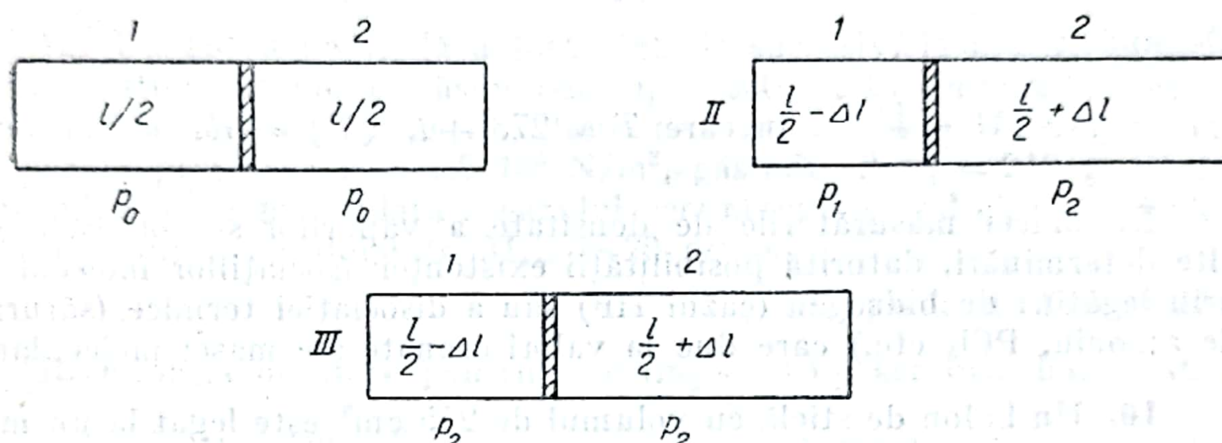


Fig. VII

a. Transformarea (I) → (II) este, pentru fiecare compartiment, o izotermă. Volumul inițial al gazului din fiecare compartiment este $V_0 = \frac{l}{2}S$. Volumul compartimentului *1* în starea (III) este: $V_1 = \left(\frac{l}{2} - \Delta l\right) S$, iar al compartimentului 2: $V_2 = \left(\frac{l}{2} + \Delta l\right)S$. Din ecuația izotermei $p_0V_0 = p_1V_1$ se obține $p_1 = \frac{p_0 l}{l - 2\Delta l} = 5{,}065 \cdot 10^5$ N/m². Din izoterma $p_0V_0 = p_2V_2$ rezultă de asemenea $p_2 = \frac{p_0 \cdot l}{l + 2\Delta l} = 0{,}562 \cdot 10^5$ N/m².

b. Pentru ca pistonul să nu se deplaseze trebuie ca presiunile în cele două compartimente să fie egale, ceea ce se realizează prin eliminarea a Δm grame de oxigen din compartimentul *1* (starea III). În starea (II), ecuația de stare a oxigenului din compartimentul *1* este $p_1V_1 = \frac{m}{M}RT$, iar starea în (III) este $p_2V_1 = \frac{m'}{M}RT$.

Prin scăderea egalităților de mai sus se obține:

$$\Delta m = m - m' = \frac{(p_1 - p_2)V_1M}{RT} = \frac{2p_0 l\Delta lS}{l + 2\Delta l} \cdot \frac{M}{RT} \approx 0{,}125 \text{ g}.$$

9. Pentru determinarea maselor moleculare ale substanțelor gazoase sau volatile se folosește adesea metoda determinării densității vaporilor. Să se deducă o formulă pentru calculul masei moleculare M

a substanței, dacă densitatea sa, măsurată la presiunea p atm și temperatura t°C, este ρ. Totdeauna se poate obține astfel valoarea corectă a masei moleculare? Răspunsul trebuie însoțit de exemple concrete.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. $pV = \frac{m}{M}RT$; $pM = \frac{m}{V}RT = \rho RT$.

De unde:

$$M = \frac{\rho RT}{p}, \text{ în care } T = 273 + t, \langle T \rangle = K.$$

De obicei măsurătorile de densitate a vaporilor se corelează cu alte determinări, datorită posibilității existenței asociațiilor moleculare prin legături de hidrogen (cazul HF) sau a disociației termice (sărurile de amoniu, PCl_5 etc.) care duc la valori eronate ale masei moleculare.

10. Un balon de sticlă cu volumul de 255 cm³ este legat la un manometru diferențial. Balonul deschis este încălzit pînă la 98°C. După stabilirea echilibrului în balon a fost introdusă o fiolă de sticlă conținînd 0,912 g dintr-o substanță organică volatilă, apoi balonul a fost închis, iar fiola spartă. Creșterea de presiune provocată a fost de $1{,}5 \cdot 10^4$ N/m². Să se determine masa moleculară a substanței organice.

R. S. Cehoslovacă 1977

R. $M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0{,}912 \cdot 8{,}31 \cdot 391}{225 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}5 \cdot 10^4} = 77{,}47.$

11. O cantitate de 300 mg dintr-o substanță a fost introdusă într-o incintă vidată și adusă în fază gazoasă, măsurîndu-se presiunea la temperatura de 250°C. Procedînd în același mod, dar introducînd 100 mg de benzen, presiunea obținută a fost jumătate din cea anterioară. Să se stabilească masa moleculară a primei substanțe.

R. S. Cehoslovacă 1977

R. Ecuații de stare:

— pentru substanța inițială:

$$pV = \frac{m_1 RT}{M_1} \quad (V \text{ este volumul incintei});$$

— pentru benzen:

$$\frac{p}{2} V = \frac{m_2 RT}{M_2}.$$

Prin împărţirea relaţiilor de mai sus rezultă :

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{2m_2}{M_2},$$

de unde.

$$M_1 = \frac{m_1 M_2}{2m_2} = 58{,}5.$$

12. Un balon de sticlă a fost cîntărit succesiv, la aceeaşi temperatură, astfel : a) vidat, găsindu-se $m_1 = 200$ g ; b) umplut cu aer la presiunea atmosferică normală, găsindu-se $m_2 = 204$ g ; c) umplut cu un gaz la presiunea $p = 1{,}5 \cdot 10^5$ N/m², găsindu-se $m_3 = 210$ g. Să se determine masa moleculară a gazului necunoscut, ştiind că masa moleculară medie a aerului este $M_{aer} = 29$ g/mol.

Olimpiada de fizică 1971

R. Ecuaţia de stare pentru cele $(m_2 - m_1)$ g aer din balon este :

$$p_0 V = \frac{(m_2 - m_1)}{M_{aer}} RT, \text{ (în care } p_0 \approx 1 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2) \quad (1)$$

iar pentru gazul cu masa moleculară M :

$$pV = \frac{(m_3 - m_1)}{M} RT \quad (2)$$

Prin împărţirea relaţiilor (1) şi (2) se obţine :

$$\frac{p_0}{p} = \frac{m_2 - m_1}{m_3 - m_1} \cdot \frac{M}{M_{aer}} \quad (3)$$

De unde :

$$M = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot \frac{p_0}{p} \cdot M_{aer} = 48{,}33.$$

13. Pentru determinarea densităţii unui gaz s-a procedat în felul următor : s-a umplut un balon mare de sticlă de volum V cu gazul studiat pînă la o presiune $p_\cdot$. Masa balonului plin a fost m_1. După aceea s-a înlăturat o parte din gaz, pînă ce presiunea a ajuns la p_2, iar masa balonului cu restul de gaz a fost m_2. Ştiind că determinarea s-a făcut la o temperatură T, să se calculeze densitatea gazului în condiţii normale.

Olimpiada de fizică 1974

R. Fie M masa moleculară a gazului şi m masa balonului vidat fără gaz). Ecuaţia de stare este iniţial :

$$p_1 V = \frac{m_1 - m}{M} RT \quad (1)$$

După înlăturarea unei părţi din gaz, în balon mai rămîn $(m_2 - m)$ grame de gaz :

$$p_2V = \frac{m_2 - m}{M} RT \qquad (2)$$

Scăzînd (2) din (1) se obţine :

$$M = \frac{m_1 - m_2}{p_1 - p_2} \cdot \frac{RT}{V} \qquad (3)$$

de unde

$$\rho^\circ = \frac{p_0M}{RT_0} = \frac{m_1 - m_2}{p_1 - p_2} \cdot \frac{T}{VT_0} \text{ (în care } T_0 = 273 \text{ K, } p_0 = 1 \text{ atm)},$$

14. Un recipient de oţel cu pereţii groşi este plin cu clor lichid ($\rho = 1{,}55$ g/cm^3). Care va fi presiunea în in eriorul recipientului dacă acesta ar fi încălzit la 400°C ?

R. Masa de clor din recipientul de volum V litri este : $m = V \cdot \rho$ ($\rho = 1\,550$ g/l). La 400°C clorul se află în întregime în stare gazoasă ;

$$pV = \frac{m}{M} RT = \frac{V\rho}{M} RT, \quad p = \frac{\rho RT}{M} \cong 1\,205 \text{ atm}.$$

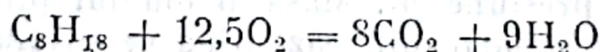
15. Într-un recipient de volum 38,2 l se ard complet 100 g izooctan cu oxigen pur în exces. Presiunea este iniţial de 10 atm, la 25°C. Să se calculeze presiunea în vas după reacţie şi răcire la 25°C. Indicaţie : se consideră valabile legile gazelor ideale, se neglijează solubilitatea gazelor în apă şi tensiunea de vapori a apei la 25°C.

R. D. Germană 1976

R. Iniţial în recipient erau $n = \frac{100}{114}$ moli C_8H_{18} şi n' moli O_2. La 25°C izooctanul este lichid şi volumul său se poate neglija. Ecuaţia de stare pentru oxigen este iniţial :

$$pV = n'RT \qquad (1)$$

După ardere



$$C_8H_{18} + 12{,}5O_2 = 8CO_2 + 9H_2O$$

şi condensarea apei (al cărui volum se neglijează), rezultă un amestec gazos format din $8n$ moli CO_2 şi excesul de oxigen, $(n' - 12{,}5n)$ moli. Deci :

$$p_1V = (8n + n' - 12{,}5n)RT \qquad (2)$$

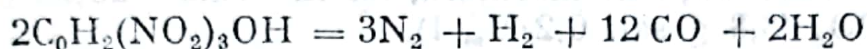
Se elimină n' între relaţiile (1) şi (2) şi se obţine :

$$p_1 = p - \frac{4{,}5nRT}{V} = 7{,}47 \text{ atm}.$$

16. Temperatura gazelor rezultate la explozia trinitrofenolului este în primul moment 2 500°C. Să se calculeze presiunea care se produce cînd 1 kg trinitrofenol explodează într-un recipient cu pereți foarte groși de oțel, cu capacitatea de un litru.

Olimpiadă 1970

R. 1 kg de trinitrofenol $\left(n = \frac{1000}{229} = 4{,}367 \text{ moli}\right)$ se descompune exploziv



$$2C_6H_2(NO_2)_3OH = 3N_2 + H_2 + 12\,CO + 2H_2O$$

cu obținerea a $n' = \frac{4{,}367}{2}(3+1+12+2) = 39{,}303$ moli amestec gazos.

$$p = \frac{n'RT}{V} = 8\,936{,}95 \text{ atm}$$

S-a considerat că se aplică legile gazelor perfecte și nu s-au luat în considerare eventualele reacții $H_2O = H_2 + \frac{1}{2} O_2$, $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$ etc.).

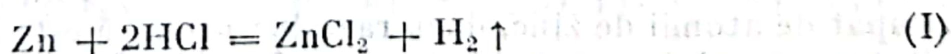
17. Într-un recipient ermetic închis se găsesc 10^{20} particule la temperatură ridicată. Condițiile păstrîndu-se aceleași, se mai introduc alte 10^{20} particule. Se constată că presiunea a rămas constantă. Cum se poate explica acest aparent paradox?

R. Presiunea din recipient este funcție de numărul de ciocniri pe care le execută particulele pe suprafața recipientului (deci depinde de numărul de particule din recipient). Prin urmare, la dublarea numărului de particule ar fi de așteptat ca presiunea să se dubleze. Cum însă presiunea rămîne constantă, înseamnă că numărul de particule din recipient nu s-a modificat (!?). Singura explicație ar fi că a avut loc o reacție chimică care a făcut ca din două particule să se formeze una singură (deci particulele introduse ulterior diferă chimic de primele și reacționează complet cu ele). Schema reacției care a avut loc este: $A + B = AB$.

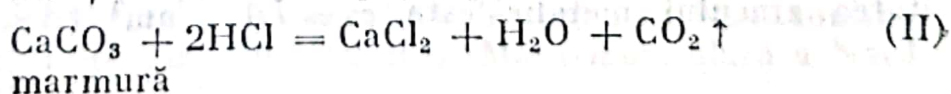
18. Două vase de 250 cm³ care conțin cîte 100 g soluție 20% de HCl sînt în echilibru pe talerele unei balanțe. Într-unul din vase se introduc 20 g de Zn metalic iar în celălalt 20 g de marmură. Rămîne balanța în echilibru după încetarea reacțiilor? Rămîne balanța în echilibru după introducerea Zn și marmurei, dacă la gîtul vaselor se fixează etanș baloane de cauciuc perfect elastice?

U.R.S.S. 1979

R. Reacții:



$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow \qquad (I)$$



$$\underset{\text{marmură}}{CaCO_3} + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow \qquad (II)$$

Soluţiile iniţiale conţin 20 g HCl $\left(\frac{20}{36,5} = 0,548 \text{ moli}\right)$; în 20 grame Zn sînt $\frac{20}{65,5} = 0,305$ at-g iar în 20 g $CaCO_3$ sînt 0,2 moli. Se observă că Zn este în exces faţă de HCl (conform reacţiei (I)). După consumarea întregii cantităţi de HCl, se degajă $\frac{0,548}{2} = 0,274$ moli H_2 (0,548 g sau $0,274 \cdot V_m$ l).
HCl este în exces faţă de marmură, iar în urma reacţiei (II) se degajă 0,2 moli CO_2 (8,8 g sau $0,2 \cdot V_m$ l).
Masa vaselor deschise scade cu masa gazelor degajate în aer. Deoarece

$$m_{CO_2}\uparrow < m_{H_2}\uparrow$$

rezultă că balanţa se dezechilibrează.
Masa vaselor etanşate cu baloanele de cauciuc rămîne evident aceeaşi după reacţii. Însă, conform legii lui Arhimede, asupra balonului cu hidrogen ($\rho_{H_2} \ll \rho_{aer}$, $V_{H_2} > V_{CO_2}$) acţionează o forţă ascensională mai mare. Rezultă deci că balanţa se va dezechilibra şi în acest caz (se înclină spre vasul în care s-a introdus marmură).

1.4.2. Starea solidă

1. Se dau următoarele substanţe: aluminiu, acid clorhidric, clorură de sodiu şi diamant. Să se precizeze: a) ce tip de cristale formează fiecare din aceste substanţe; b) proprietăţile caracteristice ale cristalelor respective.

Olimpiadă 1973

R. a) Al — reţea metalică, HCl — reţea moleculară, NaCl — reţea ionică, diamant — reţea atomică; b) vezi [4] p. 116.

2. Cum se poate deosebi experimental un compus avînd o reţea moleculară de un compus care are o reţea ionică sau atomică (covalentă)?

R. P. Ungară 1975

R. În cazul reţelelor moleculare, temperaturile de topire şi de fierbere sînt foarte scăzute, densităţile mici, tensiunile de vapori mari, deoarece între molecule există forţe foarte slabe (van der Waals), (vezi [4] p. 116).

3. Calculaţi ce parte (în procente) din volumul cristalului este ocupat de atomii de zinc, dacă raza lor atomică este $r = 1,4$ Å, iar densitatea zincului metalic este $\rho = 7,1$ g/cm³ ($A_{Zn} = 65,37$).

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Volumul unui atom de zinc considerat sferic este $\frac{4}{3}\pi r^3$, iar volumul total al atomilor dintr-un atom-gram de zinc este:

$$V_t = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \mathcal{N} \qquad (1)$$

Volumul real al unui at-g de zinc este însă:

$$V_r = \frac{m}{\rho} = \frac{A_{Zn}}{\rho} \qquad (2)$$

Procentul de umplere a cristalului este:

$$\frac{V_t}{V_r} \cdot 100 = \frac{4\pi r^3 \mathcal{N} \rho}{3A_{Zn}} \cdot 100 = 67,98\%.$$

4. Celula elementară a unui cristal de NaCl este reprezentată printr-un cub cu latura $a = 5,628$ Å. În figura VIII sînt desenate pozițiile ocupate de atomii de sodiu (•) și cele ocupate de atomii de clor (o). Un cristal de NaCl este reprezentat printr-un ansamblu de astfel de celule elementare. Masa atomică a sodiului este 23, cea a clorului este 35,5 iar densitatea NaCl este $\rho = 2,168$ g/cm³. Să se determine numărul lui Avogadro și să se dea toate explicațiile necesare.

Olimpiada Internațională de Fizică 1971

R. Densitatea clorurii de sodiu se determină făcînd raportul dintre masa celulei elementare și volumul acesteia. În acest scop trebuie determinat numărul atomilor ce alcătuiesc celula elementară. Rețeaua NaCl este cubică centrasă avînd și fețe centrate. Ionii Cl^- ocupă mijlocul muchiilor cubului și centrul acestuia, iar ionii Na^+ ocupă vîrfurile cubului și centrele fețelor (sau invers). Deci fiecare ion Cl^- este înconjurat în prima vecinătate de 6 ioni Na^+ și invers. Astfel, cei 8 ioni Na^+ din vîrfurile cubului aparțin simultan la 8 cuburi; pentru 1 cub revenind $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$ ion Na^+. La aceștia se adaugă ionii de pe mijlocul celor 6 fețe. Cum fiecare față aparține la două cuburi, înseamnă că într-o celulă sînt $6/2 = 3$ ioni Na^+. Deci celula conține în total 4 ioni Na^+. Fiecare ion Cl^- de pe mijlocul muchiilor aparține simultan la 4 celule, fiecărei celule revenindu-i (sînt 12 muchii), $12 \cdot \frac{1}{4} = 3$ ioni Cl^-. La aceștia se adaugă ionul central. Deci celula elementară a NaCl conține 4 ioni Na^+ și 4 ioni Cl^- (4 „molecule" NaCl). Masa moleculară a NaCl

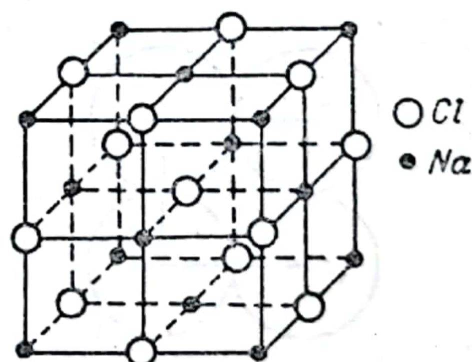


Fig. VIII

este: $M = A_{Na} + A_{Cl} = 58{,}5$; deci „o moleculă" NaCl cîntărește: $\frac{M}{\mathcal{N}}$ grame. $\rho = \frac{m_{celulă}}{V_{celulă}} = \frac{4(M/\mathcal{N})}{a^3}$. De unde $\mathcal{N} = \frac{4 \cdot M}{\rho \cdot a^3} = 6{,}065 \cdot 10^{23}$.

5. Să se calculeze ce parte din volumul cristalului este ocupat într-o rețea: a) cubică simplă (figura IX); b) cubică centrată intern (figura X). Atomii sînt asimilați cu sfere egale, rigide și tangente.

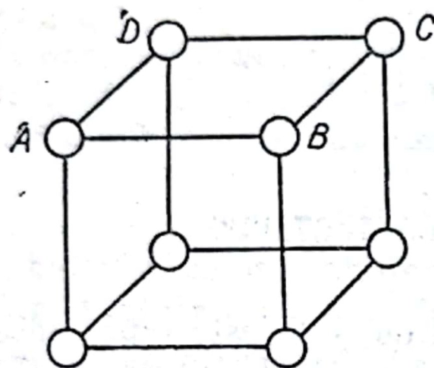


Fig. IX

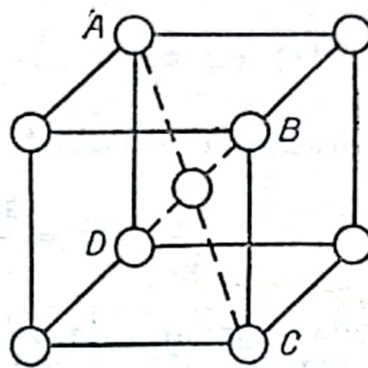


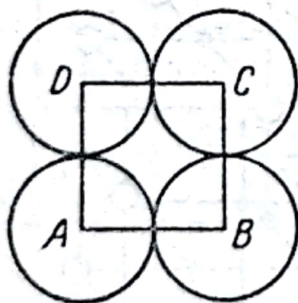
Fig. X

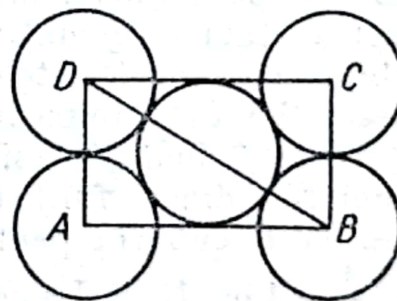
R. a) $V_{celulă} = a^3$

$$V_{at} = \frac{4\pi r^3}{3} = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{a}{2}\right)^3$$

Este ocupat: $\frac{\frac{4\pi}{3}\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} \cdot 100 = 47{,}5\%$ din spațiu

(unei celule îi revine $8\,\frac{1}{8} = 1$ atom);





b) $AD = BC = a = 2r$; $AB = a\sqrt{2}$ (diagonala pătratului); $AC = 4r$; $AC^2 = AD^2 + DC^2 = 3a^3$; $AC = a\sqrt{3} = 4r$.

Este ocupat $\frac{2 \cdot \frac{4\pi}{3}\left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} = 68\%$

(unei celule îi revin $1 + 8 \cdot \frac{1}{8} = = 2$ atomi).

2. Aplicațiile legilor ponderale ale chimiei. Calcule chimice

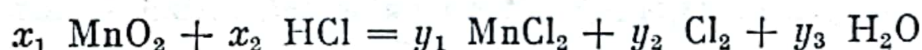
2.1. Stabilirea coeficienților ecuațiilor chimice cu ajutorul legii conservării masei

1. Să se stabilească pe cale algebrică coeficienții ecuației chimice următoare:



$$MnO_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

R. Coeficienții ecuației se stabilesc pe baza legii conservării masei: numărul de atomi de o anumită specie ce intră într-o reacție chimică trebuie să fie egal cu numărul atomilor de aceeași specie ce rezultă din reacție.



$$x_1\ MnO_2 + x_2\ HCl = y_1\ MnCl_2 + y_2\ Cl_2 + y_3\ H_2O$$

— atomii de Mn din MnO_2 se regăsesc în $MnCl_2$:

$$x_1 = y_1 \qquad (1)$$

— atomii de Cl intră în reacție în compoziția HCl, regăsindu-se în $MnCl_2$ și Cl_2:

$$x_2 = 2y_1 + 2y_2 \qquad (2)$$

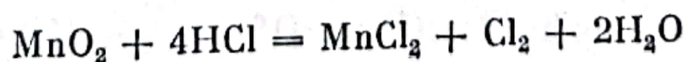
— oxigenul din MnO_2 se regăsește în apă:

$$2x_1 = y_3 \qquad (3)$$

— hidrogenul, inițial în HCl, se regăsește în H_2O:

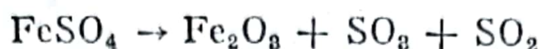
$$x_2 = 2y_3 \qquad (4)$$

Ecuațiile (1), (2), (3), (4), formează împreună un sistem de 4 ecuații cu 5 necunoscute care este deci nedeterminat. De aceea se acordă lui x_1 o valoare arbitrară (minimă) astfel încît celelalte necunoscute să rezulte numere naturale: $x_1 = 1$, $y_1 = 1$, $y_3 = 2$, $x_2 = 4$, $y_2 = 1$. Ecuația echilibrată arată astfel:

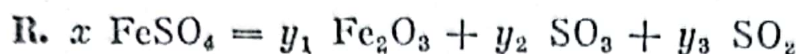


$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

2. Să se stabilească pe cale algebrică coeficienţii ecuaţiei chimice următoare:



$$FeSO_4 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$



R. $x\ FeSO_4 = y_1\ Fe_2O_3 + y_2\ SO_3 + y_3\ SO_2$

Pentru Fe: $x = 2y_1$; pentru S: $x = y_2 + y_3$; pentru O: $4x = 3y_1 + 3y_2 + 2y_3$; pentru $y_1 = 1$ arbitrar rezultă $x = 2$ şi

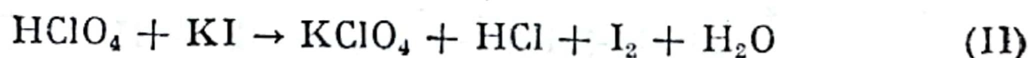
$$\begin{cases} y_2 + y_3 = 2 \\ 3y_2 + 2y_3 = 5 \end{cases} \quad \text{de unde: } y_2 = y_3 = 1.$$

Ecuaţia calculată este: $2\ FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$

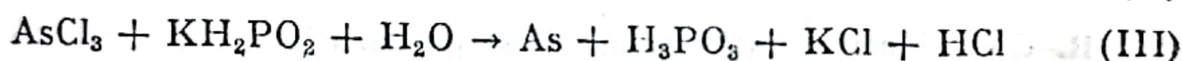
3. Să se stabilească pe cale algebrică coeficienţii ecuaţiilor chimice următoare:



$$H_3PO_2 + HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + NO + H_2O \qquad (I)$$



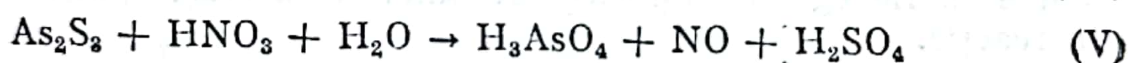
$$HClO_4 + KI \rightarrow KClO_4 + HCl + I_2 + H_2O \qquad (II)$$



$$AsCl_3 + KH_2PO_2 + H_2O \rightarrow As + H_3PO_3 + KCl + HCl \qquad (III)$$



$$NH_2OH \rightarrow N_2O + NH_3 + H_2O \qquad (IV)$$



$$As_2S_3 + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + NO + H_2SO_4 \qquad (V)$$

2.2. Stabilirea formulelor chimice ale substanţelor

1. Un oxid al azotului a dat la analiză un conţinut de 30,43% N. Să se determine formula compusului cunoscînd masa moleculară $M = 92$ a acestuia.

R. a) 100 g oxid conţin 30,43 g N şi $100 - 30,43 = 69,57$ g O. Se calculează numărul de at-g de fiecare element din aceste cantităţi:

$$N = \frac{30,43}{14} = 2,17; \quad O = \frac{69,57}{16} = 4,34.$$

Raportul atomic de combinare N : O este 2,17 : 4,34, adică în numere întregi 1 : 2. Formula brută a oxidului este deci NO_2, iar formula moleculară $(NO_2)_n$. Masa moleculară a compusului este $46n = 92$, de unde rezultă $n = 2$. Formula moleculară este deci $(NO_2)_2$, adică N_2O_4;

b) fie N_xO_y formula compusului (x, y sînt numere naturale, adică întregi şi pozitive), cu masa moleculară $M = 92$. Substanţa conţine:

$$N\% = \frac{14x}{M} \cdot 100 = 30,43 \quad (1); \qquad O\% = \frac{16y}{M} \cdot 100 = 69,57 \quad (1')$$

Prin eliminarea lui M din egalitățile (1) și (1') se obține:

$$\frac{14x}{30{,}43} = \frac{16y}{69{,}57} = \frac{M}{100} \qquad (2)$$

Relațiile de tip (1) și (2) pot fi evident generalizate pentru un compus conținînd i elemente, rezultînd proporționalitatea dintre compoziția moleculară și compoziția procentuală (legea Proust).

2. O sare de amoniu a dat la analiză următoarea compoziție procentuală: 36,84% N, 42,10% S, 15,78% C. Determinați formula sării.

R. Sarea conține cationul NH_4^+, deci are în compoziție și hidrogen:

$$H\% = 100 - (36{,}84 + 42{,}20 + 15{,}78) = 5{,}28.$$

Fie $N_xH_yS_zC_v$ ($x, y, z, v \in N$) formula sării. Rezultă relațiile:

$$\frac{14x}{36{,}84} = \frac{y}{5{,}28} = \frac{32z}{42{,}10} = \frac{12v}{15{,}78} \qquad (1)$$

Într-o moleculă de sare trebuie să intre cel puțin 4 atomi de H, corespunzînd unei grupări NH_4^+. Se face în relația (1) $y = 4$ și se obține: $x = 2$, $z = 1$, $v = 1$. Formula este N_2H_4SC; punînd în evidență ionul amoniu rezultă: NH_4SCN — (tiocianat de amoniu).

3. Un hidrat al azotului de calciu conține 11,86% azot. Care este numărul de molecule de apă de cristalizare?

R. Formula hidratului este: $Ca(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, și conține:

$$N\% = \frac{2 \cdot 14 \cdot 100}{164 + 18x} = 11{,}86 \text{ de unde } x = 4, \; Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O.$$

4. Într-un vas închis se găsește 1 g fier și 1 g oxigen la presiunea $p_0 = 3{,}5$ atm. După arderea completă a fierului și răcire la temperatura inițială, presiunea în vas devine $p_1 = 2{,}17$ atm. Determinați formula oxidului obținut. Scrieți ecuația reacției respective.

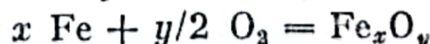
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Ecuații de stare:

— inițial: $p_0V = n_0RT$ (unde $n_0 = 1/32$ moli O_2) (1)

— final: $p_1V = n_1RT$ (2)

Pentru oxidarea fierului după ecuația:



$$x\,Fe + y/2\; O_2 = Fe_xO_y$$

S-au folosit $\Delta n = n_0 - n_1$ moli oxigen ($2\Delta n$ atomi oxigen). Δn rezultă din împărțirea relațiilor (1) și (2):

$$\frac{p_0}{p_1} = \frac{n_0}{n_1}; \quad \frac{p_0}{p_1 - p_0} = \frac{n_0}{n_1 - n_0}; \; \Delta n = n_0 - n_1 = n_0 \cdot \frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{1}{32} \cdot \frac{p_0 - p_1}{p_0}$$

În oxidul Fe_xO_y există raportul atomic $Fe : O = x : y = \frac{1}{56} : 2\Delta n =$

$$= \frac{32 \cdot p_0}{56 \cdot 2(p_0 - p_1)} \approx 0{,}75 = \frac{3}{4} \cdot \quad x : y = 3 : 4.$$ Formula oxidului este Fe_3O_4.

5. La arderea completă a unei cantități de hidrocarbură s-au obținut 4,4 g CO_2 și 2,7 g H_2O. Să se determine formula moleculară a acestei hidrocarburi, cunoscîndu-se masa sa moleculară $M = 30$.

R. O hidrocarbură este un compus organic care conține numai carbon și hidrogen. Fie C_xH_y $(x, y \in N)$ formula ei. Prin arderea hidrocarburii, carbonul din hidrocarbură formează CO_2 iar hidrogenul H_2O. Într-un mol CO_2 (44 g) sînt 12 g C; în 4,4 g vor fi deci $4{,}4 \cdot \frac{12}{44} = 1{,}2$ g C. În 2,7 g apă sînt 0,3 g H. Se poate scrie deci:

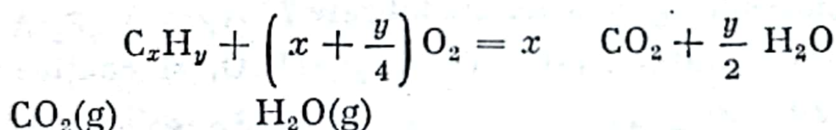
$$\frac{12x}{1{,}2} = \frac{y}{0{,}3} = \frac{12x + y}{1{,}2 + 0{,}3} = \frac{M}{1{,}5} = \frac{30}{25};\ x = 2,\ y = 6.$$

Formula moleculară este C_2H_6.

6. În urma combustiei totale a unei hidrocarburi rezultă 0,66 g CO_2 și 0,36 g H_2O. Scrieți formula acestei hidrocarburi.

R. P. Ungară 1975

R. Ecuația reacției de ardere în oxigen a hidrocarburii C_xH_y $(x,\ y \in N)$ este:



$$C_xH_y + \left(x + \frac{y}{4}\right) O_2 = x \quad CO_2 + \frac{y}{2}\ H_2O$$

$$CO_2(g) \qquad H_2O(g)$$

$$\begin{vmatrix} 44x & 18 \cdot \frac{y}{2} \\ 0{,}66 & 0{,}36 \end{vmatrix} = 0 \text{ (vezi problema 2.3.—9)}$$

Rezultă $\frac{x}{y} = \frac{3}{8}$. Hidrocarbura are deci formula C_3H_8 (propanul).

7. 1,75 g dintr-o hidrocarbură cu un conținut de 14,29% H ocupă, la 20°C și 1 atm, un volum de 1 l. Care este formula moleculară a hidrocarburii?

R. P. Ungară 1970

R. Masa moleculară a hidrocarburii C_xH_y $(x,\ y \in N)$ este:

$$M = \frac{mRT}{pV} = 42.$$

$$\frac{12x}{100 - 14{,}29} = \frac{y}{14{,}29} = \frac{42}{100};$$

$$x = 3,\ y = 6\ (C_3H_6).$$

8. O hidrocarbură a dat la analiză 92,3% C și 7,7% H. 0,265 g din această hidrocarbură ocupă la 99°C și 733 mm Hg un volum de 105 cm^3. Să se determine formula moleculară a hidrocarburii.

R. P. Ungară 1975

R. Masa moleculară a hidrocarburii C_xH_y $(x,\ y \in N)$ este :

$$M = \frac{mRT}{pV} = 79{,}92$$

$$\frac{12x}{92{,}3} = \frac{y}{7{,}7} = \frac{79{,}92}{100}\ ;\ x = 6{,}14 \approx 6\ ;\ y = 6{,}15 \approx 6.$$

Formula moleculară este C_6H_6, cu masa moleculară corectă 78.

9. Pentru arderea a 4 moli dintr-un gaz necunoscut, au fost necesari 3 moli de oxigen. Ca rezultat al reacției s-au format 2 moli de azot și 6 moli de apă. Să se stabilească formula gazului necunoscut.

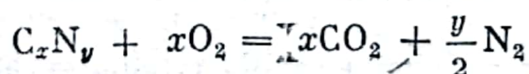
Olimpiadă U.R.S.S.

R. În 6 moli apă intră 6 at-g oxigen (3 moli) și 12 at-g H. Oxigenul folosit pentru ardere (3 moli) se regăsește complet în apă, deci substanța analizată conține exclusiv H și N. În 4 moli compus supus analizei intră 2·2 = 4 at-g N și 12 at-g H. La 1 mol vor reveni 1 at-g N și 3 at-g H. Formula gazului este deci NH_3.

10. La aprinderea amestecului compus dintr-un mol de gaz necunoscut și 2 moli O_2, s-au format 2 moli CO_2 și 1 mol N_2. Determinați formula gazului necunoscut.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Deoarece tot oxigenul folosit pentru arderea compusului se regăsește în CO_2. rezultă că substanța supusă arderii conține numai C și N. Ecuația de ardere a compusului C_xN_y $(x,\ y \in N)$ este :



$$C_xN_y + xO_2 = xCO_2 + \frac{y}{2}N_2$$

$$1\ \text{mol} \quad x\text{moli} \quad x\ \text{moli} \quad \frac{y}{2}\ \text{moli}$$

Oxigenul folosit : $x = 2$ moli ; azotul rezultat : $\frac{y}{2} = 1$ mol ; $x = 2$; $y = 2$. Gazul necunoscut are formula C_2N_2 (dicianul).

11. Prin descompunerea totală a 4 moli substanță $C_xH_yO_zN_u$ se obțin 659,6 l amestec gazos. Prin condensarea vaporilor de apă mai rămîn 425,6 l, care se reduc după absorbția CO_2 într-o soluție alcalină,

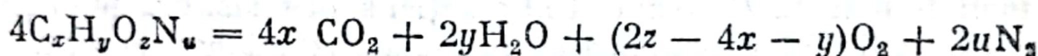
la 156,8 l. 1/7 din acest gaz este oxigen și restul azot. Să se determine formula moleculară a compusului. (Toate volumele sînt măsurate în condiții normale).

R. P. Ungară 1975

R. a. În urma descompunerii se obțin 659,6 — 425,6 = 224 l vapori de apă (10 moli) ; 425,6 — 156,8 = 266,8 l CO_2 (12 moli) ; $156{,}8 \cdot \frac{1}{7} =$ $= 22{,}4$ l O_2 (1 mol) și $156{,}8 \cdot \frac{6}{7} = 154{,}4$ l N_2 (6 moli). 4 moli substanță conțin deci : $2 \cdot 10 = 20$ at-g H ; $10 + 2 \cdot 12 + 1 \cdot 2 = 36$ at-g O ; 12 at-g C ; $6 \cdot 2 = 12$ at-g N. La un mol vor reveni deci : 5 at-g H, 9 at-g O, 3 at-g C ; 4 at-g N.

Formula moleculară a compusului este $C_3H_5O_2N_3$.

b. Ecuația reacției de descompunere a compusului $C_xH_yO_zN_u$ este :



$$4C_xH_yO_zN_u = 4x\ CO_2 + 2yH_2O + (2z - 4x - y)O_2 + 2uN_2$$

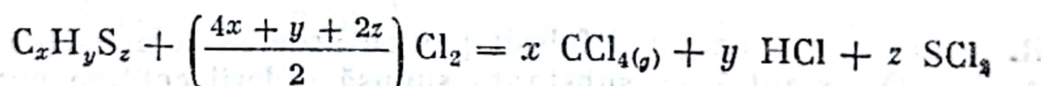
de unde : $4x = 12$; $2y = 10$; $2z - 4x - y = 1$; $2u = 6$;

$$x = 3;\quad y = 3;\quad z = 9;\quad u = 3\quad (C_3H_3O_9N_3).$$

12. Prin arderea în 100 l clor a 0,25 moli dintr-un compus organic ce conține carbon, hidrogen și sulf se obțin 54,75 g HCl, 11,20 l $CCl_{4\,(g)}$, diclorură de sulf SCl_2 și rămîn neconsumați 55,2 l de clor. (Toate volumele sînt măsurate în condiții normale). Să se determine formula moleculară a acestui compus.

R. P. Ungară 1975

R. Fie $C_xH_yS_z$ formula compusului (x, y, $z \in N$).



$$C_xH_yS_z + \left(\frac{4x + y + 2z}{2}\right) Cl_2 = x\ CCl_{4(g)} + y\ HCl + z\ SCl_2$$

La arderea a 0,25 moli de compus se consumă :

$$0{,}25 \cdot 22{,}4 \cdot \left(\frac{4x + y + 2z}{2}\right) = 100 - 55{,}2 = 44{,}8 \text{ l } Cl_2 \qquad (1)$$

și se obține

$$0{,}25 \cdot 36{,}5 \cdot y = 54{,}75 \text{ g HCl} \qquad (2)$$

și

$$0{,}25 \cdot 22{,}4 \cdot x = 11{,}2 \text{ l } CCl_{4(g)} \qquad (3)$$

Soluțiile sistemului (1), (2) și (3) sînt : $x = 2$, $y = 6$, $z = 1$. Formula combinației este C_2H_6S.

13. La analiza a 0,2200 g de substanţă organică volatilă s-au format prin ardere în oxigen 0,1950 g CO_2 şi 0,0804 g H_2O. Pe de altă parte din 0,1320 g de substanţă s-au obţinut 0,3822 g AgCl·0,1089 g de substanţă ocupă la 135°C şi $1{,}022 \cdot 10^5$ N/m² un volum de 37,15 cm³.

Pe baza rezultatelor analizei să se stabilească formula substanţei analizate.

R. S. Cehoslovacă 1977

R. În 0,2200 g compus sînt $0{,}1950 \cdot \frac{12}{44} = 0{,}0532$ g C şi $0{,}0804 \cdot \frac{2}{18} = 0{,}0089$ g H. Deoarece substanţa a dat la analiză AgCl, înseamnă că în compoziţia ei poate intra argint, clor sau argint şi clor. Însă cum substanţa este volatilă, ea nu poate conţine argint (un metal greu), ci numai clor:

$$\frac{0{,}2200}{0{,}1320} \cdot 0{,}3822 \cdot \frac{35{,}5}{143{,}5} = 0{,}1576 \text{ g clor}$$

Substanţa nu conţine oxigen:

$$m_C + m_H + m_{Cl} = 0{,}0532 + 0{,}0089 + 0{,}1577 = 0{,}2197 \approx 0{,}2200 \text{ g}$$

Masa moleculară a substanţei $C_xH_yCl_z$ ($x, y, z \in N$) este $M = \frac{mRT}{pV} = 97{,}24$. Rezultă relaţiile:

$$\frac{12x}{0{,}0532} = \frac{y}{0{,}0089} = \frac{35{,}5z}{0{,}1576} = \frac{97{,}24}{2\,200}; \; x = 2, \; y = 4, \; z = 2.$$

Formula compusului analizat este $C_2H_4Cl_2$.

14. Prin analiza unei combinaţii organice cu masa moleculară 226,08 s-au obţinut următoarele rezultate: 31,88% C; 2,23% H; 14,19% S; 24,15% O; 6,20% N şi 31,37% Cl. a) care conţinut procentual este incorect? b) să se determine formula moleculară a substanţei.

R. P. Bulgaria 1973

R. Fie $C_xH_yS_zO_uN_tCl_v$ ($x, y, z, u, t, v \in N$) formula compusului. Rezultă, folosind metoda obişnuită, relaţiile:

$$\frac{12x}{31{,}88} = \frac{y}{2{,}23} = \frac{32z}{14{,}19} = \frac{16u}{24{,}15} = \frac{14t}{6{,}20} = \frac{35{,}5v}{31{,}37} = \frac{226{,}08}{100}$$

cu soluţiile: $x = 6{,}006$; $y = 5{,}041$; $z = 1{,}002$; $u = 3{,}412$; $t = 1{,}001$; $v = 1{,}997$. Se observă că pentru toate valorile, cu excepţia lui u, diferenţa pînă la numărul întreg este suficient de mică pentru a fi negli-

jată. Deci determinarea oxigenului a fost incorectă ; de aceea conținutul procentual de oxigen al compusului se determină prin diferență : 100 – (31,88 + 2,23 + 14,19 + 6,20 + 31,37) = 14,13%.

$\frac{16u}{14,13} = \frac{226,08}{100}$, $u = 1,996 \approx 2$.

Formula moleculară a compusului este : $C_6H_5SO_2NCl_2$.

15. Compusul unui element $\mathcal{R}$ cu hidrogenul conține $q_1 = 17,64\%$ hidrogen, iar compusul aceluiași element cu oxigenul conține $q_2 = 69,56\%$ oxigen. Care este elementul $\mathcal{R}$ și despre ce combinații ale sale este vorba ?

R. Formulele celor două combinații sînt $\mathcal{R}H_x$ și respectiv $\mathcal{R}_2O_y$ (x, $y \in N$). Valența maximă față de hidrogen este 4. Deci :

$$x \in \{1, 2, 3, 4\} \qquad (1)$$

Valența maximă față de oxigen este 8 ; rezultă :

$$y \in \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8\} \qquad (2)$$

Dacă A este masa atomică a elementului $\mathcal{R}$ rezultă că :

– $\mathcal{R}H_x$ conține :

$$H\% = q_1 = \frac{x}{A + x} 100 ; \qquad (3)$$

– $\mathcal{R}_2O_y$ conține :

$$O\% = q_2 = \frac{16y}{A + 16y} 100. \qquad (4)$$

Prin eliminarea lui A între relațiile (3) și (4) se obține :

$$x = \frac{8 \cdot q_1(100 - q_2)}{q_2(100 - q_1)} \cong \frac{3}{4} y \qquad (5)$$

Singurele numere naturale care verifică ecuația (5) și condiția (1) sînt : $x = 3$ ($\mathcal{R}H_3$) și $y = 4$ ($\mathcal{R}_2O_4$ sau $\mathcal{R}O_2$). Se introduc aceste valori în (3) sau (4) și se obține $A = 14$ ($\mathcal{R}$ este azotul).

Formulele combinațiilor sînt NH_3 și N_2O_4 sau NO_2.

16. Un metal formează combinații în două stări de valență. Raportul masic de combinare dintre clor și metal într-o clorură a metalului este 1,9017 : 1, iar cel dintre metal și oxigen, într-un oxid, este 1 : 0,2857. Să se serie formula clorurii, a oxidului și să se determine metalul.

R. P. Bulgaria 1973

R. Se procedează analog cu problema precedentă:

— pentru $MeCl_x$:

$$\frac{m_{Cl}}{m_{Me}} = \frac{35,5x}{A} = \frac{1,9017}{1}; \qquad (1)$$

— pentru Me_2O_y:

$$\frac{m_{Me}}{m_0} = \frac{2A}{16y} = \frac{1}{0,2857} \qquad (2)$$

cu condiția:

$$x,\ y \in \mathrm{N};\ 1 \leqslant x,\ y \leqslant 8 \qquad (3)$$

Din relațiile (1) și (2) se obține ecuația

$$x \cong \frac{3}{2}y \qquad (4)$$

Soluțiile naturale ale ecuației (4) care verifică și condiția (3) sînt:

a) $x = 3$, $y = 2$. Rezultă $A = 56$ (Me = Fe);

b) $x = 6$, $y = 4$. Rezultă $A = 112$, masă atomică ce aparține cadmiului, care însă nu formează $CdCl_6$ și CdO_4.

Deci formulele combinațiilor sînt: $FeCl_3$ și FeO.

17. Bromura unui metal conține 22,3% metal, iar oxidul metalului respectiv conține 41% metal. Să se identifice metalul. Cum pot fi obținute aceste combinații în laborator? Unde se utilizează ele?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Fie A masa atomică a metalului Me ce formează compușii $MeBr_x$ și Me_2O_y (x, $y \in \mathrm{N}$)

$$1 \leqslant x,\ y \leqslant 8 \qquad (1)$$

Bromura metalului conține:

$$\mathrm{Me}\% = \frac{A}{A + 80x} \cdot 100 = 22,3 \qquad (2)$$

iar oxidul său conține:

$$\mathrm{O}\% = \frac{16y}{2A + 16y} \cdot 100 = 41 \qquad (3)$$

Din relațiile (1) și (2) se obține $y \cong 2x$, care prin introducere în (1) dă: $1 \leqslant 2x \leqslant 8$.

Deci $x \in \{1, 2, 3, 4\}$ şi $y \in \{2, 4, 6, 8\}$. Făcînd în (2) consecutiv $x = 1, x = 2, x = 3, x = 4$ se obţine o mulţime $\mathcal{A}$ de valori pentru A:

$$A \in \mathcal{A} = \{23{,}02 ; 46{,}04 ; 69{,}04 ; 92{,}08\} \quad (4)$$

A trebuie evident să aparţină şi mulţimii $\mathcal{M}$ a maselor atomice ale elementelor din sistemul periodic

$$A \in \mathcal{M} \quad (5)$$

Din relaţiile (4) şi (5) rezultă:

$$A \in \mathcal{A} \cap \mathcal{M}$$

Consultînd sistemul periodic se obţine $A = 23$ (Me = Na). Formulele combinaţiilor rezultă imediat din (2) şi (3) ($x = 1, y = 2$): NaBr şi Na_2O_2.

18. Un element $\mathcal{R}$ formează cu hidrogenul compuşii A şi B care conţin $q_1 = 2{,}32\%$ şi respectiv $q_2 = 12{,}50\%$ hidrogen. Cei doi compuşi se combină formînd o sare care conţine $q_3 = 6{,}66\%$ hidrogen. Elementul $\mathcal{R}$ este un gaz diatomic care are în condiţii normale densitatea $\rho^\circ = 1{,}25$ g/l. Să se stabilească formulele sării şi ale celor doi compuşi.

Probă de selecţie pentru O.I.Ch. 1978

R. $$A = \mathcal{R}_x H_y \text{ cu } H\% = \frac{y}{xM + y} \cdot 100 = q_1 \quad (1)$$

$$B = \mathcal{R}_m H_n \text{ cu } H\% = \frac{n}{mM + n} \cdot 100 = q_2 \quad (2)$$

$$AB = \mathcal{R}_{m+x} H_{n+y} \text{ cu } H\% = \frac{n + y}{(m + n)M + n + y} \cdot 100 = q_3 \quad (3)$$

(M este masa atomică a elementului $\mathcal{R}$ iar x, y, m, n sînt numere naturale).

$$M_{\mathcal{R}} = \frac{M_{\mathcal{R}_2}}{2} = \frac{22{,}4 \cdot \rho^0}{2} = 14 \ (\mathcal{R} \text{ este azotul})$$

Relaţiile (1), (2), (3) devin acum:

$$\frac{y}{x} = \frac{14 \cdot q_1}{100 - q_1} = 0{,}33 ; \qquad x = \frac{y}{0{,}33} \simeq 3y ; \quad (1')$$

$$\frac{n}{m} = \frac{14 \cdot q_2}{100 - q_2} = 2 ; \qquad n = 2m ; \quad (2')$$

$$\frac{n + y}{m + x} = \frac{14 \cdot q_3}{100 - q_3} = 1 ; \qquad n + y = m + x \quad (3')$$

Ţinînd seama în (3') de egalităţile (1') şi (2') se obţine sistemul de ecuaţii :

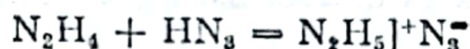
$$\begin{cases} x = 3y \\ n = 2m \\ m = 2y \end{cases}$$

cu soluţiile naturale date în tabelul de mai jos :

y	1	2	3	...
x	3	6	9	...
m	2	4	6	...
n	4	8	12	...

Singurele formule reale ale combinaţiilor aparţin soluţiei $y = 1$, $x = 3$, $m = 2$, $x = 4$.

A = N_3H = HN_3 (acidul azothidric) ; B = N_2H_4 (hidrazina). Reacţia care are loc este :



$$N_2H_4 + HN_3 = N_2H_5]^+N_3^-$$

azida de hidraziniu

2.3. Calcule cu echivalenţi

1. Ce valoare are echivalentul chimic al unei substanţe A, dacă substanţa A reacţionează cu 64 g dintr-o substanţă B, ştiind că 24 g din substanţa B reacţionează cu 1,5 g hidrogen.

Olimpiadă 1972

R. Substanţele reacţionează în cantităţi proporţionale cu echivalenţii lor:

$$\frac{E_A}{E_B} = \frac{112}{64} \quad (1) ; \qquad \frac{E_B}{E_H} = \frac{24}{1{,}5} \quad (2)$$

Se elimină E_B între relaţiile (1) şi (2) şi se obţine

$$E_A = \frac{112}{64} \cdot \frac{24}{1{,}5} = 28 \ (E_H = 1)$$

2. Care este echivalentul unui element gazos cu masa moleculară M, exprimat în litri (c.n.), care are valenţa v constantă şi conţine n atomi în moleculă. Aplicaţie pentru oxigen şi hidrogen.

R. Echivalentul chimic al unui element este raportul dintre masa atomică și valența sa : $E = \frac{A}{v}$. Într-o moleculă fiind n atomi rezultă $A = \frac{M}{n}$ și deci $E = \frac{M}{v \cdot n}$ (în grame). La 0°C și 1 atm cantitatea de E grame de substanță ocupă un volum de $\frac{22,4}{v \cdot n}$ litri.

Aplicație. $E_{O_2} = \frac{22,4}{2 \cdot 2} = 5,6$ l ; $E_{H_2} = \frac{22,4}{1 \cdot 2} = 11,2$ l.

3. La tratarea a m grame metal cu acid în exces se obțin V l hidrogen, măsurat la t°C și p mm Hg. Să se determine echivalentul metalului.

R. Masa hidrogenului ce se degajă este : $m_{H_2} = \frac{pMV}{RT}$

Se scrie legea echivalenților :

$$\frac{E}{E_{H_2}} = \frac{m}{m_{H_2}}, \text{ de unde } E = \frac{mRT}{pMV}.$$

4. Un metal se combină cu sulful formînd 11 g de sulfură. Sulfura degajă la tratare cu exces de HCl 2,8 l gaz (c.n.). Se cere echivalentul metalului.

R. Gazul care se degajă este H_2S ; masa de sulf din 2,8 l H_2S este $32 \cdot \frac{2,8}{22,4} = 4$ g. Sulfura conține 4 g S și 11—4=7 g Me. În sulfuri, ce conțin ionul S^{2-}, sulful este divalent și are echivalentul-gram $= \frac{32}{2} = 16$.

$$\frac{E_{Me}}{16} = \frac{7}{4}; \quad E_{Me} = 28.$$

5. Pentru oxidarea completă a m grame de sulfură a unui metal cu valență constantă sînt necesari V l oxigen (c.n.). Să se determine echivalentul metalului în sulfura respectivă.

R. Cele m grame de sulfură conțin x g metal cu echivalentul gram E și y g sulf

$$x + y = m \quad (1)$$

Cantitățile x și y trebuie să fie proporționale cu echivalenții chimici :

$$\frac{E}{16} = \frac{x}{y} \quad (2)$$

În urma oxidării complete se obține SO_2 și oxidul metalului. Echivalentul sulfului, care este 16 în sulfură, se modifică deci, devenind $\frac{32}{4} = 8$.

Se poate calcula cantitatea de oxigen cu care se combină x grame de metal:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{E}{8} = \frac{x}{a_1}$$

şi respectiv y grame sulf:

$$\frac{E_S}{E_0} = \frac{8}{8} = \frac{y}{a_2};$$

$$a_1 + a_2 = \frac{8x}{E} + y \qquad (3)$$

Oxigenul folosit la ardere este de

$$m_{O_2} = V\rho^{\circ} = V \cdot \frac{32}{22,4} = \frac{V}{0,7} \text{ grame} \qquad (4)$$

Egalînd (3) cu (4) rezultă ecuaţia:

$$\frac{V}{0,7} = \frac{8x}{E} + y \qquad (5)$$

Din sistemul de ecuaţii (1), (2), (5) se obţine:

$$E = \frac{8(2,1m - 2V)}{V} = 16,8 \cdot \frac{m}{V} - 16.$$

6. Oxidul unui element A conţine $q_1\%$ oxigen. Compusul binar al elementului A cu alt element B conţine $q_2\%$. Să se determine echivalentul elementului B. Aplicaţie numerică: $q_1 = 20\%$, $q_2 = 52,6\%$.

R.

$$\frac{E_A}{E_0} = \frac{E_A}{8} = \frac{100 - q_1}{q_1} \qquad (1)$$

$$\frac{E_A}{E_B} = \frac{100 - q_2}{q_2} \qquad (2)$$

Admiţînd că elementul A are în ambii compuşi aceeaşi valenţă, deci acelaşi echivalent, se obţine:

$$E_B = \frac{8 \cdot q_2(100 - q_1)}{q_1(100 - q_2)}$$

Aplicaţia numerică conduce la valorile $E_A = 32$ şi $E_B = 35,5$.

7. Oxigenul unui metal conţine 69,9% metal iar halogenura sa conţine 34,4% metal. Care este halogenul?

R. P. Ungară 1970

R. Se procedează ca la problema precedentă. $E_{halogen} = 35,43 \approx \approx 35,5$. Halogenul este deci clorul, metalul este Fe, iar halogenura este $FeCl_3$.

8. Două elemente A şi B formează un compus A_xB_y. Care este echivalentul chimic al acestui compus? Aplicaţie pentru H_2O şi Na_2SO_4.

R. Fie E_A, E_B echivalenţii elementelor A şi respectiv B. În compusul A_xB_y, A are valenţa y iar B valenţa x.

Deci $E_A = \frac{M_A}{y}$ şi $E_B = \frac{M_B}{x}$ (M_A, M_B sînt masele atomice ale elementelor A şi B). Pentru a obţine un mol A_xB_y, adică $(xM_A + yM_B)$ grame, sînt necesare xM_A grame element A.

Se poate scrie:

$$\frac{E_{compus}}{E_A} = \frac{xM_A + yM_B}{x \cdot M_A}$$

de unde:

$$E_{compus} = E_A\left(1 + \frac{y \cdot M_B}{x \cdot M_A}\right) = E_A\left(1 + \frac{y}{M_A} \cdot \frac{M_B}{x}\right) =$$

$$= E_A\left(1 + \frac{E_B}{E_A}\right) = E_A + E_B \qquad (1)$$

Aplicaţie: $E_{apă} = E_H + E_O = 1 + 8 = 9$

În unele reacţii redox, de ex. $Na + H_2O = NaOH + \frac{1}{2}H_2$, apa poate avea echivalentul 18:

$$E_{H-OH} = E_{H^+} + E_{OH^-} = 1 + 17 = 18.$$

Relaţia (1) se poate aplica nu numai pentru elemente ci şi pentru grupe de atomi. De ex. pentru cazul Na_2SO_4 se poate asimila $B = SO_4^{2-}$, $E_B = E_{SO_4^{2-}} = 96 : 2 = 48$.

$$E_{Na_2SO_4} = E_{Na^+} + E_{SO_4^{2-}} = 23 + 48 = 71.$$

$$\text{Probă}: \quad E_{sare} = \frac{\text{masa moleculară a sării}}{\text{nr. atomi de metal} \cdot \text{valenţa metalului}} = \frac{142}{2 \cdot 1} = 71.$$

9. Să se scrie legea echivalenţilor sub formă de determinant.

R. Expresia legii este

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{m_1}{m_2}$$

sau

$$m_2E_1 - m_1E_2 = 0. \qquad (1)$$

Partea stîngă a expresiei (1) reprezintă dezvoltarea unui determinant de ordinul doi. Expresia legii devine deci :

$$\begin{vmatrix} E_1 & m_1 \\ E_2 & m_2 \end{vmatrix} = 0 \qquad (2)$$

2.4. Aplicații ale noțiunilor de puritate și randament

1. Care este puritatea piritei care conține 48% sulf ?

R. 100 g de pirită conține c grame FeS_2. În c grame FeS_2 sînt $\frac{64}{120}c$ grame sulf. Raportat la întreaga cantitate de pirită rezultă :

$$S\% = \frac{\frac{64}{120}\cdot c}{100}\cdot 100 = 48\,; \quad c = 90.$$

2. Care este puritatea calcarului, dacă prin descompunere termică completă masa acestuia scade cu 33%. (Se consideră că impuritățile din calcar sînt stabile la temperatură).

R. $CaCO_3 = CaO + CO_2$. În 100 g calcar sînt c grame $CaCO_3$ care formează prin descompunere $\frac{44c}{100}$ g CO_2. Scăderea masei se datorează deci numai CO_2 degajat :

$$\text{scăderea masei } \% = \frac{\frac{44c}{100}}{100}\cdot 100 = 33\,; c = 75\%.$$

3. Se prepară silicat de calciu prin reacția a 150 kg var nestins cu SiO_2. Ce puritate a avut varul nestins dacă s-au obținut 360 kg produs final ?

R. P. Ungară 1975

R. $CaO + SiO_2 = CaSiO_3$. Fie $x\%$ puritatea CaO. Din $150\cdot\frac{x}{100}$ kg CaO pur se obțin conform reacției $150\cdot\frac{x}{100}\cdot\frac{116}{56} = 360$ kg $CaSiO_3$, de unde $x = 83{,}67\%$.

4. La stingerea varului se întrerupe adăugarea apei cînd se obține o creștere a masei cu 25%. Cîte procente de CaO au fost stinse ?

R. P. Ungară 1975

R. Rezultă din enunț că la 100 g CaO se adaugă 25 g H_2O. Conform reacției : $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$, 25 g H_2O neutralizează numai $25\cdot\frac{56}{18} = 77{,}77$ g CaO (77,77%).

5. Un gaz se găsește la presiune și temperatură constantă. Gazul trece consecutiv prin n filtre, care fiecare absoarbe $p\%$ din volumul total al impurităților din gazul ce ajunge la filtru. Se obține un gaz purificat ce mai conține încă $q\%$ impurități (în volum). Să se determine conținutul de impurități al gazului inițial.

R. Fie x procentul de impurități din gazul de volum inițial V. Pentru simplificarea scrierii se notează $p' = \frac{p}{100}$, $x' = \frac{x}{100}$. În V litri gaz sînt Vx' litri impurități; primul filtru absoarbe $p'Vx'$ litri impurități, gazul conținînd după trecerea prin filtrul *1*: $Vx' - pVx' = Vx'(1 - p')$ litri impurități. Al doilea filtru absoarbe $p'Vx'(1 - p')$ l impurități, rămînînd deci încă: $Vx'(1 - p') - p'Vx'(1 - p') = Vx'(1 - p')^2$ l impurități etc. Procesul decurge conform schemei următoare:

Tabelul 4

Numărul filtrului	Impurități absorbite de filtru	Impurități rămase	Volumul total al gazului
0	—	Vx'	V
1	$p'Vx'$	$Vx'(1 - p')$	$V(1 - p'x')$
2	$p'Vx'(1 - p')$	$Vx'(1 - p')^2$	$V[1 - p'x' - p'x'(1 - p')]$
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
n	$p'Vx'(1 - p')^{n-1}$	$Vx'(1 - p')^n$	$V[1 - p'x' - p'x'(1 - p') - \cdots - p'x'(1 - p')^{n-1}]$

Volumul total al impurităților absorbite de cele n filtre este: $p'Vx'[1 + (1 - p') + (1 - p')^2 + \ldots + (1 - p')^{n-1}]$ l. Termenii din paranteză formează o progresie geometrică cu rația $(1 - p')$, a cărei sumă este: $S = \frac{1 - (1 - p')^n}{1 - (1 - p')}$, n fiind numărul termenilor. După trecerea prin cele n filtre, volumul gazului devine:

$$V(1 - p'x'S) = V - Vp'x'\left[\frac{1 - (1 - p')^n}{p'}\right] = V - Vx' + Vx'(1 - p')^n = V[1 - x' + x'(1 - p')^n].$$

Gazul purificat conține:

$$\text{impurități } \% = \frac{Vx'(1 - p')^n \cdot 100}{V[(1 - x' + x'(1 - p')]} = q,$$

de unde:

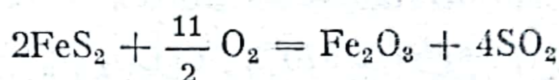
$$x = \frac{q}{(100 - q)(1 - p')^n + q}$$

Revenind la notații :

$$x = \frac{q\cdot 10^{2n+2}}{(100-q)(100-p)^n + q\cdot 10^{2n}}\,.$$

6. La prăjirea unei pirite care conține $c\%$ FeS_2 se obține un reziduu ce mai conține încă $p\%$ sulf. Să se determine gradul de transformare al piritei, considerînd că sterilul este stabil la încălzire și nu conține sulf.

R. Fie m kg masa inițială a piritei ce conține $m_1 = m\cdot\frac{c}{100}$ kg FeS_2 și $m_2 = m - m_1 = m\cdot\frac{100-c}{100}$ kg steril. Din această cantitate de FeS_2 se transformă numai m_3 kg după reacția :



$$2FeS_2 + \frac{11}{2}O_2 = Fe_2O_3 + 4SO_2$$

Gradul de transformare a piritei este :

$$\eta = \frac{m_3}{m_1}\cdot 100 = \frac{m_3}{m}\cdot\frac{10^4}{c} \qquad (1)$$

Reziduul obținut în urma reacției de oxidare este format din :

— impurități fixe din pirită : m_2 kg

— masa Fe_2O_3 format : $\frac{160}{2\cdot 120}m_3$ kg

— FeS_2 netransformată : $(m_1 - m_3)$ kg,

ce conține $\frac{2\cdot 32}{120}(m_1 - m_3)$ kg sulf

Total reziduu : $m_2 + \frac{160m_3}{240} + m_1 - m_3 = \left(m - \frac{m_3}{3}\right)$ kg.

Sulful din reziduu provine exclusiv din FeS_2 nearsă

$$S\% = \frac{\frac{64}{120}(m_1 - m_3)}{m - \frac{m_3}{3}}\cdot 100 = \frac{1{,}6(mc - 100m_3)}{3m - m_3} = \frac{1{,}6\left(c - 100\frac{m_3}{m}\right)}{3 - \frac{m_3}{m}} = p \qquad (2)$$

Din relația (1) se găsește $\frac{m_3}{m} = \eta\frac{c}{10^4}$ care se înlocuiește în (2), rezultînd :

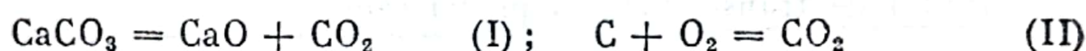
$$\eta = \frac{(1{,}6c - 3p)}{c(160 - p)}\cdot 10^4$$

8. Pentru obținerea CaO și CO_2 se arde un amestec de calcar și cocs cu compoziția 92% calcar și 8% cocs (considerat 100% carbon). Calcarul conține 97% $CaCO_3$ și 3% impurități care rămîn netransfor-

mate. În cursul procesului de ardere, carbonatul de calciu se descompune după reacția $CaCO_3 = CaO + CO_2$, pe baza căldurii rezultate la arderea cocsului. Volumul de aer utilizat la arderea cocsului este de 1,1 ori mai mare decît valoarea stoichiometrică. Știind că randamentul de descompunere al $CaCO_3$ este 95% și că întreaga cantitate de cocs se transformă în CO_2 să se calculeze : a) cantitatea de CaO rezultat la arderea unei cantități de 1 tonă calcar (în kg) ; b) puritatea CaO obținut (în % masice) ; c) cantitatea de cocs necesară pentru arderea unei cantități de 1 tonă calcar (în kg) ; d) volumul de aer necesar pentru arderea unei cantități de 1 tonă calcar (în Nm^3). Se consideră că aerul conține în volume 21% O_2 și 79% N_2 ; e) concentrația CO_2 în gazele rezultate (în % volumetrice).

Admitere Institutul Politehnic București 1972

R. În 1 000 kg calcar sînt 970 kg $CaCO_3$ pur și 30 kg impurități. Reacții :



$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \quad (I) ; \qquad C + O_2 = CO_2 \quad (II)$$

a) din 970 kg $CaCO_3$ se obțin (cu $\eta = 95\%$): $\frac{970}{100} \cdot 56 \cdot \frac{95}{100} =$ $= 516,04$ kg CaO ;

b) reziduul format în urma reacției (CaO + $CaCO_3$ netransformat + + impuritățile din calcar) are masa totală de :

$$516,04 + 970 \cdot \frac{100 - 95}{100} + 30 = 594,540 \text{ kg}$$

$$CaO\% = \frac{516,04}{594,54} \cdot 100 = 86,79 ;$$

c) în amestecul de calcar + cocs, 1 000 kg calcar reprezintă 92%. Deci masa cocsului este $1\,000 \cdot \frac{8}{92} = 86,956$ kg;

d) pentru arderea cocsului sînt necesari $22,4 \cdot \frac{86,956}{12} = 162,318 \text{ Nm}^3 \text{ } O_2$, cuprinși în $162,318 \cdot \frac{100}{21} = 772,942 \text{ Nm}^3$ de aer. Rezultatul stoichiometric se înmulțește cu 1,1 :

$$772,942 \cdot 1,1 = 850,236 \text{ Nm}^3 ;$$

e) gazele rezultate sînt formate din :

– CO_2 obținut din reacțiile (I) și (II) :

$$22,4 \cdot \frac{516,04}{56} + 22,4 \cdot \frac{86,956}{12} = 206,416 + 162,317 = 368,733 \text{ Nm}^3 ;$$

— N_2 din aerul folosit pentru combustia stoichiometrică a cocsului :

$$772{,}942 \cdot \frac{79}{100} = 610{,}624 \ Nm^3 ;$$

— aerul luat în exces la ardere : 850,236 — 772,942 = 77,294 Nm^3.

$$CO_2\% \ (\text{volume}) = \frac{368{,}733}{368{,}733 + 610{,}624 + 77{,}294} \cdot 100 = \frac{368{,}733}{1\,056{,}651} \cdot 100 = 34{,}89.$$

9. Pentru fabricarea sulfatului de amoniu se amestecă 500 kg soluție 98% de H_2SO_4 ($\rho = 1{,}84$ kg/l) cu 700 kg soluție 60% de H_2SO_4 ($\rho = 1{,}60$ kg/l). Soluția obținută se neutralizează într-un turn de absorbție cu amoniac gazos, avînd concentrația volumetrică 90%, restul de 10% fiind aer (randamentul de absorbție al NH_3 este 95%). Să se calculeze : a) concentrația soluției de H_2SO_4 obținută prin amestecare (procente masice) ; b) volumul soluției de H_2SO_4 obținută după amestecare (se consideră că amestecarea se face fără variație de volum) ; c) volumul de gaze (NH_3 + aer) la intrarea în turnul de absorbție (în Nm^3) ; d) concentrația % volume a NH_3 în amestecul gazos la ieșirea din turnul de absorbție ; 2) cantitatea de apă (în kg) care trebuie evaporată la concentrarea soluției de $(NH_4)_2SO_4$ pentru a obține o soluție cu concentrația 96% (procente masice).

Admitere Institutul Politehnic București 1978

R. a) se obțin 500 + 700 = 1 200 kg soluție de concentrație c%, care conține :

$$1\,200 \cdot \frac{c}{100} = 500 \cdot \frac{98}{100} + 700 \cdot \frac{60}{100} \text{ kg } H_2SO_4 ; \quad c = 75{,}83\%$$

(vezi problema 3.1.2.1.-5 ș.u.) ;

b) $V_T = V_1 + V_2 = \frac{500}{1{,}84} + \frac{700}{1{,}60} = 709{,}239$ l ;

c) $2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$.

Pentru neutralizarea a $500 \cdot \frac{98}{100} + 700 \cdot \frac{60}{100} = 910$ kg H_2SO_4 sînt necesari (la $\eta = 100\%$) :

$$V = 2 \cdot 22{,}4 \cdot \frac{910}{98} = 416 \ Nm^3 \ NH_3$$

Ținînd seama de randamentul $\eta = 95\%$ al reacției, sînt necesari $\frac{100}{95} \cdot V$ Nm^3 NH_3. Volumul amestecului gazos cu 90 % NH_3 care se va introduce va fi deci

$$V_{intrare} = \frac{100}{90} \cdot \frac{100}{95} V = 486{,}543 \ Nm^3 ;$$

d) față de volumul stoichiometric V este necesar un exces de $\frac{100}{95}V - V = \frac{5}{95}V$ Nm^3 NH_3, care se va regăsi în gazele de ieșire, al căror volum total va fi:

$$V_{intrare} - V_{NH_3\ stoich} = \frac{100}{90}\cdot\frac{100}{55}\cdot V - V = \frac{1\,450}{90\cdot 95}V\ (Nm^3).$$

$$NH_3\,\% = \frac{\frac{5}{95}V}{\frac{1\,450V}{90\cdot 95}}\cdot 100 = 31{,}03\,;$$

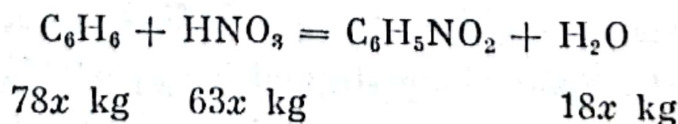
e) în urma reacției se obține $132\cdot\frac{910}{98} = 1\,225{,}714$ kg $(NH_4)_2SO_4$. În soluția finală sînt $1\,200 - 910 = 290$ kg apă. După evaporarea a X kg apă se obțin: $1\,225{,}714 + 290 - X = (1\,515{,}714 - X)$ kg soluție ce conține:

$$(NH_4)_2SO_4\,\% = \frac{1\,225{,}714}{1\,515{,}714 - X}\cdot 100 = 96\,;\quad X = 238{,}928\ \text{kg}.$$

10. În procesul discontinuu de fabricare industrială a nitrobenzenului se folosește un amestec nitrant cu următoarea compoziție: 55% H_2SO_4, 36% HNO_3 și 9% apă. Adăugînd la o anumită cantitate de benzen 4 400 kg din acest amestec nitrant, se obține la sfîrșitul reacției un amestec care mai conține 1% HNO_3 nereacționat. Se cere: a) masa de benzen care a fost supusă nitrării ($\eta = 100\%$); b) masa de anilină ce se poate obține din nitrobenzenul rezultat, dacă randamentul reducerii este de 95%; c) masa de anilină care se consumă pentru a obține 248,4 kg paranitroanilină, știind că în reacția de nitrare se formează orto și paranitroderivat într-un raport molar orto/para = 1/9.

Olimpiadă 1977

R. a) în 4 400 kg amestec nitrant sînt $4\,400\cdot\frac{36}{100} = 1\,584$ kg HNO_3. Considerăm că se supun nitrării x kmoli benzen:



$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O$$

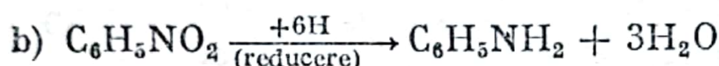
$$78x\ \text{kg}\qquad 63x\ \text{kg}\qquad\qquad 18x\ \text{kg}$$

În urma reacției se separă două faze: o fază organică formată din $C_6H_5NO_2$ și o fază apoasă. Masa fazei apoase este: 4 400 kg (masa amestecului nitrant) + $18x$ kg (apa rezultată la nitrare) — $63\cdot x$ kg (masa

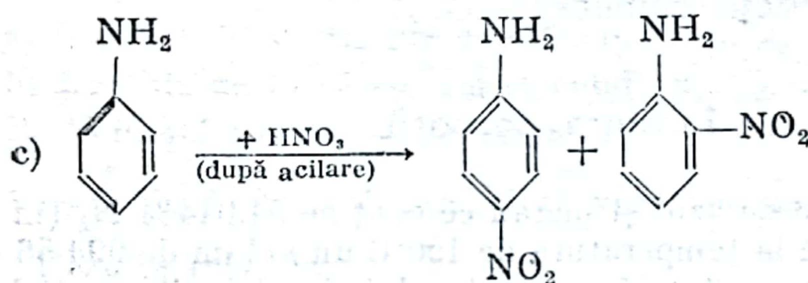
HNO_2 din amestecul nitrant, consumată la nitrare)=(4 400 — 45x) kg. Faza apoasă conține (1 584 — 63x) kg HNO_3, ce reprezintă 1% din total :

$$HNO_3\% = \frac{1\,984 - 63x}{4\,400 - 45x} \cdot 100 = 1\;;\quad x = 24{,}620 \text{ kmoli.}$$

Masa benzenului nitrat este : $78x = 1\,920{,}36$ kg.



Se obțin x kmoli anilină, adică $93x\eta = 93 \cdot 24{,}620 \cdot \frac{95}{100} = 2\,175{,}177$ kg.



În urma nitrării anilinei acilate și apoi hidroliză se obțin y kmoli de paranitroanilină și z kmoli ortonitroanilină :

$$138 \cdot y = 284{,}4 \qquad (1)$$

$$\frac{n_{para}}{n_{orto}} = \frac{y}{z} = \frac{9}{1} \qquad (2)$$

Se obține $y = 1{,}8$ și $z = 0{,}2$. La nitrare s-au consumat deci : $93(y + z) = 186$ kg anilină.

3. Sisteme cu mai multe componente (amestecuri)

3.1. Sisteme cu mai multe componente fără interacţii chimice

3.1.1. Amestecuri în stare gazoasă

1. 100 g amestec de azot şi metan ce conţine 31,014% N_2 (în procente de masă) ocupă la temperatura de 150°C un volum de 994,56 cm^3. Să se calculeze presiunea totală a amestecului şi presiunile parţiale ale gazelor componente.

R. S. Cehoslovacă 1977

R. Se consideră amestecul format din x moli N_2 şi y moli CH_4. Masa de N_2 din amestec este egală cu produsul dintre masa moleculară a N_2 şi numărul de moli de N_2: $m_{N_2} = 28x$ grame. Masa metanului este: $m_{CH_4} = 16y$ grame. Masa amestecului gazos este deci:

$$28x + 16y = 100 \text{ g} \qquad (1)$$

$$N_2\% = \frac{\text{masă } N_2}{\text{masă amestec}} \cdot 100 = \frac{28x}{100} \cdot 100 = 31{,}014 \qquad (2)$$

Din relaţiile (1) şi (2) se obţine $x = 1{,}1076$ şi $y = 4{,}3116$. Presiunile parţiale (presiunile pe care le-ar avea fiecare gaz dacă ar ocupa singure volumul respectiv) se determină din ecuaţia de stare: $p_{N_2} = x\frac{RT}{V} = 38{,}62$ atm; $p_{CH_4} = y\frac{RT}{V} = 150{,}37$ atm. Presiunea totală a amestecului este deci: $P = (x + y)\frac{RT}{V} = p_{N_2} + p_{CH_4} \cong 189$ atm.

2. Volumul a 260 g amestec de CO_2 şi O_2 este 156,8 l (c.n.). Să se afle compoziţia amestecului în procente de masă şi de volum.

Olimpiadă 1976

R. Masa amestecului ce conţine x moli CO_2 şi y moli O_2 este:

$$44x + 32y = 260 \text{ g} \qquad (1)$$

iar volumul său : $22{,}4(x+y) = 156{,}8$ l (2)

Din relațiile (1) și (2) rezultă $x = 3$ și $y = 4$.

Compoziția masică :

$$CO_2\% = \frac{44x}{260}\cdot 100 = 50{,}76;\ O_2\% = \frac{32y}{260}\cdot 100 = 49{,}23.$$

Compoziția în volume :

$$CO_2\% = \frac{22{,}4x}{156{,}8}\cdot 100 = 42{,}85;\quad O_2\% = \frac{22{,}4y}{156{,}8}\cdot 100 = 57{,}14.$$

3. Să se determine masa moleculară medie $\overline{M}$ a unui amestec format din n gaze cu masele moleculare $M_1, M_2, \ldots, M_k$ cînd se cunosc :

a) fracțiile de volum ale amestecului : $x_1, x_2, \ldots, x_k$;

b) fracțiile de masă ale amestecului : $y_1, y_2, \ldots, y_k$.

R. Volumul total al amestecului este :

$V = \sum\limits_{i=1}^{k} V_i$, în care V_i reprezintă volumele parțiale ale componentelor. Rezultă relațiile :

$$x_1 = \frac{V_1}{V};\quad x_2 = \frac{V_2}{V},\ \ldots,\ x_k = \frac{V_k}{V} \tag{1}$$

Masa totală a amestecului este :

$$m = m_1 + m_2 + \ldots + m_k \tag{2}$$

sau altfel :

$$\rho V = \rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \ldots + \rho_k V_k \tag{3}$$

Conform legii lui Avogadro densitatea se mai poate scrie $\rho = \dfrac{M}{V_m}$, în care V_m este volumul molar în condițiile respective :

$$\frac{M}{V_m} V = \frac{M_1}{V_m} V_1 + \frac{m_2}{V_m} V_2 + \ldots + \frac{M_k}{V_m} V_k$$

$$\overline{M} = M_1\frac{V_1}{V} + M_2\frac{V_2}{V} + \ldots + M_k\frac{V_k}{V} = \sum_{i=1}^{k} x_i M_i$$

b) $y_1 = \dfrac{m_1}{m};\quad y_2 = \dfrac{m_2}{m},\ \ldots,\ y_k = \dfrac{m_k}{m}$ (5)

Amestecul conține :

$$n = n_1 + n_2 + \ldots + n_k \text{ moli de gaz} \tag{6}$$

Cum numărul de moli este dat de expresia $n_i = \frac{m_i}{M_i}$, rezultă relația :

$$\frac{m}{\overline{M}} = \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \ldots + \frac{m_k}{M_k} \qquad (6')$$

Se împarte relația (6') cu m și se ține seama de (5) :

$$\frac{1}{\overline{M}} = \frac{y_1}{M_1} + \frac{y_2}{M_2} + \ldots + \frac{y_k}{M_k} \qquad (7)$$

de unde :

$$\overline{M} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{k} \frac{y_i}{M_i}} \qquad (8)$$

4. Un amestec format din două gaze conține 57,9% CO_2 în procente de masă. Să se determine masa moleculară a gazului necunoscut dacă densitatea amestecului în raport cu azotul este 1,357.

Olimpiadă 1977

R. Aplicînd relația (8) din problema precedentă se obține :

$$\overline{M} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{i=2} \frac{y_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{0,579}{44} + \frac{0,421}{M_X}} = 1,357 \cdot 28 \approx 38,$$

de unde $M_X = 32$.

5. Densitatea unui amestec format din două gaze este $\bar{\rho}$ g/l. Cunoscîndu-se densitatea fiecărui component, ρ_I g/l și respectiv ρ_2 g/l, se cere compoziția amestecului : a) în procente de volum ; b) în procente de masă. (Densitățile sînt măsurate în aceleași condiții).

R. Folosind rezultatul problemei (3.1.1.-3) rezultă :

$$\overline{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2,$$

de unde

$$\frac{\overline{M}}{V_m} = x_I \cdot \frac{M_1}{V_m} + x_2 \cdot \frac{M_2}{V_m},$$

deci :

$$\bar{\rho} = x_I \rho_I + x_2 \rho_2 \qquad (1)$$

Fracțiile molare verifică relația :

$$x_I + x_2 = 1 \qquad (2)$$

Rezolvînd sistemul format din ecuațiile (1) și (2) rezultă :

$$x_1 = \frac{\bar\rho - \rho_2}{\rho_1 - \rho_2}; \qquad x_2 = \frac{\rho_1 - \bar\rho}{\rho_1 - \rho_2};$$

$$\text{b)}\ \frac{1}{\bar M} = \frac{y_1}{M_1} + \frac{y_2}{M_2},$$

de unde :

$$\frac{1}{\bar\rho} = \frac{y_1}{\rho_1} + \frac{y_2}{\rho_2}, \ (y_1 + y_2 = 1).$$

$$y_1 = \frac{\rho_1(\bar\rho - \rho_2)}{\bar\rho(\rho_1 - \rho_2)}, \qquad y_2 = \frac{\rho_2(\rho_1 - \bar\rho)}{\bar\rho(\rho_1 - \rho_2)}.$$

6. În două rezervoare de volume egale se introduc separat mase egale din două substanțe gazoase A și B, la aceeași temperatură. Știind că raportul presiunilor din cele două rezervoare este 1,375 și că, dacă cele două gaze s-ar amesteca, s-ar obține un amestec cu masa moleculară medie 37,038, să se calculeze masele moleculare ale celor două gaze.

Olimpiadă 1978

R.
$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{\frac{m_A RT}{M_A V}}{\frac{m_B RT}{M_B V}} = \frac{M_B}{M_A} = 1{,}375 \qquad (1)$$

Deoarece $m_A = m_B$ rezultă evident $y_A = y_B$, de unde :

$$\frac{1}{\bar M} = \frac{y_A}{M_A} + \frac{y_B}{M_B} = \frac{0{,}5}{M_A} + \frac{0{,}5}{M_B} = \frac{1}{37{,}038} \qquad (2)$$

Se obține $M_A = 32$ și $M_B = 44$.

7. Ce este mai ușor : 1 m³ de aer uscat sau 1 m³ de aer umed ? (Presiunea și temperatura aerului uscat se consideră egale cu ale aerului umed).

Olimpiada de fizică 1972

R. Fie m kg masa a 1 m³ de aer uscat. Ecuația de stare pentru aerul uscat va fi deci :

$$pV = \frac{m}{M_1} RT \qquad (1)$$

$$(M_1 = 28{,}9\ ;\ V = 1\ \text{m}^3)$$

1 m^3 de aer umed este un amestec format din m_1 kg de aer și m_2 kg vapori de apă. Pentru fiecare din aceste componente se pot scrie ecuațiile de stare:

— pentru aerul din „aerul umed":

$$p_1 V = \frac{m_1}{M_1} RT ; \qquad (2)$$

— pentru vaporii de apă din „aerul umed"

$$p_2 V = \frac{m_2}{M_2} RT \qquad (3)$$

$$(M_2 = 18)$$

Conform legii amestecurilor de gaze, presiunea totală este:

$$p = p_1 + p_2 = \frac{RT}{V}\left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}\right) \qquad (4)$$

Din relațiile (1) și (4) se obține egalitatea:

$$\frac{m}{M_1} = \frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}$$

de unde:

$$m = m_1 + \frac{M_1}{M_2} m_2 = m_1 + \frac{28,9}{18} m_2 = m_1 + 1,605\, m_2 \qquad (5)$$

Deoarece $m = m_1 + 1,605\, m_2 > m_1 + m_2$, rezultă că aerul uscat este mai greu decît aerul umed.

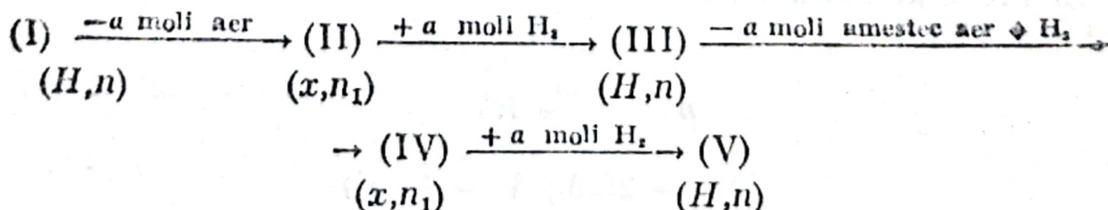
8. Un balon este plin cu aer la presiunea H. Prin evacuarea unei părți din aer, se reduce presiunea la x. Apoi se introduce hidrogen pînă cînd presiunea devine din nou H. Se reduce din nou presiunea la x și se introduce apoi tot hidrogen, pentru restabilirea lui H. În acest moment balonul conține un amestec în care raportul m_{H_2}/m_{aer} este egal cu k. Știind că densitatea hidrogenului față de aer este d, să se determine presiunea x, în funcție de H, k și d. Temperatura se consideră constantă.

Olimpiada de fizică 1974

R. La presiunea H în vasul de volum V sînt n moli de gaz; presiunii x îi corespund n_1 moli de gaz:

$$n = \frac{HV}{RT} \quad (1) \qquad ; \qquad n_1 = \frac{xV}{RT} \quad (2)$$

Transformările descrise sînt următoarele:



în care a reprezintă numărul de moli de gaz ce se scoate sau se introduce în fiecare caz. Evident:

$$a = n - n_1 \tag{3}$$

Compoziţia gazului din balon se modifică conform tabelului 5.

Tabelul 5

Compoziţia \ Transformarea	I	II	III	IV	V
H_2	0	0	a	$a-b$	$a-b+a$
aer	n	n_1	n_1	n_1-c	n_1-c
total moli de gaz	n	n_1	n	n_1	n

În transformarea (III) → (IV) din vas se scot a moli amestec H_2 + aer din care b moli H_2 şi c moli aer:

$$a = b + c \tag{4}$$

Evident că amestecul gazos ce se scoate în transformarea (III) → (IV) are aceeaşi compoziţie cu cel din balon în starea (III):

$$\frac{n_{H_2}}{n_{total}} = \frac{a}{a+n_1} = \frac{b}{b+c}; \quad \frac{a}{n} = \frac{b}{a} \tag{5}$$

$$\frac{n_{aer}}{n_{total}} = \frac{n_1}{a+n_1} = \frac{c}{b+c}; \quad \frac{n_1}{n} = \frac{c}{a} \tag{6}$$

$$\frac{\text{masă } H_2}{\text{masă aer}} = \frac{(2a-b)M_{H_2}}{(n_1-c)M_{aer}} = \frac{(2a-b)d}{n_1-c} = k \tag{7}$$

Ţinîndu-se seama de relaţia (7) de egalităţile precedente se obţine:

$$x = \frac{H}{\sqrt{1+\frac{k}{d}}}$$

3.1.2 Amestecuri în stare lichidă (soluţii)

3.1.2.1. Modalităţi de exprimare a concentraţiilor soluţiilor

1. În anumite tipuri de cercetări fizico-chimice se foloseşte aşa-numita concentraţie molală (numărul de moli de substanţă raportat la 1 000 g solvent). Să se deducă o formulă de calcul care să permită

trecerea de la concentrația procentuală c_p și molară c_M la cea molală c_m pentru substanța A_xB_y dizolvată într-un solvent oarecare, dacă densitatea soluției ce se obține este ρ.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Dacă M_A și M_B sînt masele atomice ale elementului A, respectiv B, masa molară a substanței A_xB_y este: $M = xM_A + yM_B$.

Se cunoaște deci că în 1 000 g solvent sînt dizolvați c_m moli de substanță A_xB_y, adică Mc_m grame. Masa soluției este $m = 1\,000 + Mc_m$ grame, iar volumul ei:

$$V = \frac{1\,000 + Mc_m}{\rho} \ (\text{cm}^3).$$

— Dacă în m grame soluție sînt Mc_m grame substanță, în 100 grame vor reveni:

$$c_p = \frac{Mc_m}{m} \cdot 100 = \frac{Mc_m}{1\,000 + Mc_m} \cdot 100 = \frac{(xM_A + yM_B)c_m}{1\,000 + (xM_A + yM_B)c_m} \cdot 100 \ \text{g}$$

— Cum în V cm³ soluție există c_m moli substanță, la 1 000 cm³ soluție vor reveni:

$$c_M = \frac{1\,000}{V} c_m = \frac{1\,000 \rho c_m}{1\,000 + Mc_m} = \frac{1\,000 \rho c_m}{1\,000 + (xM_A + yM_B)c_m} \ \text{moli}.$$

Relațiile ce există între diferitele moduri de exprimare a concentrației unei soluții sînt date în tabelul 6.

Tabelul 6

	c_p	c_M	c_N	c_m
c_p	—	$\frac{Mc_M}{10\rho}$	$\frac{Ec_N}{10\rho}$	$\frac{100\,Mc_m}{1\,000 + Mc_m}$
c_M	$\frac{10\rho c_p}{M}$	—	$\frac{E}{M} c_N$	$\frac{1\,000\,\rho\,c_m}{1\,000 + Mc_m}$
c_N	$\frac{10\rho c_p}{E}$	$\frac{M}{E} c_M$	—	$\frac{1\,000\,\rho\,c_m M}{(1\,000 + Mc_m)E}$
c_m	$\frac{1\,000\,c_p}{M(100 - c_p)}$	$\frac{1\,000\,c_M}{1\,000\,\rho - Mc_M}$	$\frac{1\,000\,c_N E}{(1\,000 - Ec_N)M}$	—

(c_N este concentrația normală a soluției, E este echivalentul-gram al substanței dizolvate).

2. Care este concentrația molară maximă posibilă a unei substanțe într-o soluție ? Se cunosc masa moleculară M și densitatea ρ_0 a substanței pure. Aplicație pentru apă.

R. Evident că maximul de concentrație corespunde unei soluții de concentrație 100%, adică substanței pure. În 1 000 cm^3 de substanță pură (1 000·ρ_0 grame) sînt $\frac{1000\cdot\rho_0}{M}$ moli. Deci

$$\max c_M = \frac{1000\cdot\rho_0}{M} \text{ (moli/l)}.$$

Pentru apă se obține $\max c_M = \frac{1\,000\cdot 1}{18} = 55{,}55$ moli/l.

3. O soluție cu densitatea $\rho = 1{,}051$ g/cm^3 conține 0,4 moli/l zahăr de trestie. a) Care este molalitatea soluției ? b) Controlați dacă densitatea zahărului de trestie este modificată față de cea a zahărului solid pur. (Densitatea apei în soluție este identică cu densitatea solventului pur, densitatea zahărului solid pur este 1,5860 g/cm^3.)

R. D. Germană 1976

R. a) concentrația molală a soluției este : $c_m = \frac{1\,000\, c_M}{1\,000 - Mc_M} =$ $= 0{,}437$ moli/1 000 g apă.
b) considerînd soluția perfectă (nu există interacțiuni) volumul ei se poate calcula prin aditivitate (ca la gaze) :

$$V_{sol} = \Sigma V_{componenți} = V_{zahăr} + V_{apă} = \frac{m_{zahăr}}{\rho_{zahăr}} + \frac{m_{apă}}{\rho_{apă}}$$

$$1\,000 = \frac{0{,}4342}{\rho_{zahăr}} + \frac{1\,000\cdot 1{,}051 - 0{,}4\cdot 342}{1} \qquad (1)$$

de unde $\rho_{zahăr} = 1{,}5944$ g/cm^3.

Densitatea zahărului de trestie, calculată după formula (1) este cu $\Delta\rho = 1{,}5960 - 1{,}5944 = 0{,}0016$ g/cm^3 mai mică decît a zahărului solid pur.

4. Care este densitatea unei soluții care conține m grame de substanță în V litri soluție și are concentrația $c\%$?

R. În V l soluție sînt dizolvate $m = V\rho\cdot\frac{c}{100}$ g substanță.

Deci $\rho = \frac{100\cdot m}{cV}$ g/l.

5. În ce raport masic trebuie să se amestece* două soluţii de H_2SO_4 de concentraţie 62,9% şi respectiv 92,5% pentru a se obţine o soluţie 73,6% ?

R. P. Ungară 1970.

R. Fie m_1 masa soluţiei de 62,9% şi m_2 cea a soluţiei de 92,5% ; masa totală a amestecului lor este:

$$m_1 + m_2 = m \qquad (1)$$

În soluţia de concentraţie 62,9% sînt $\frac{62,9}{100} m_1$ grame H_2SO_4, în cea de concentraţie 92,5% sînt $\frac{92,5}{100} m_2$ grame H_2SO_4, iar în soluţia finală sînt $\frac{73,6}{100} m$ grame H_2SO_4.

$$\frac{62,9}{100} m_1 + \frac{92,5}{100} m_2 = \frac{73,6}{100} m. \qquad (2)$$

Din relaţiile (1) şi (2) se obţine: $m_1/m_2 = 189/107 = 1,766/1$.

6. În ce raport volumetric trebuie să se amestece o soluţie 7% de acid fosforic ($\rho_1 = 1,04$ g/cm^3) cu o soluţie 21,6% a aceluiaşi acid ($\rho_2 = 1,13$ g/cm^3) pentru a prepara o soluţie de concentraţie 10% ?

R. P. Ungară 1975

R. Amestecul rezultat, de masă $(V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2)$ grame, conţine:

$$(V_1\rho_1 + V_2\rho_2)\frac{c}{100} = V_1\rho_1\frac{c_1}{100} + V_2\rho_2\frac{c_2}{100} \text{ grame } H_3PO_4,$$

de unde:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\rho_2(c_2 - c)}{\rho_1(c - c_1)} = \frac{1,13\cdot(21,6 - 10)}{1,04\cdot(10 - 7)} \approx 4,2.$$

7. Ce cantităţi de soluţie 30% şi de soluţie 98% de H_2SO_4 trebuie utilizate pentru obţinerea a 200 cm^3 soluţie 5M cu densitatea $\rho = 1,286$ g/cm^3 ?

Olimpiadă 1975

R. Fie x g masa soluţiei 20%, y g masa soluţiei 98%. Amestecul lor va cîntări deci:

$$x + y = 200\cdot 1,286 = 257,2 \text{ grame} \qquad (1)$$

În 200 cm^3 soluţie finală 5M de H_2SO_4 sînt:

$$\frac{30}{100}x + \frac{98}{100}y = \frac{5\cdot 98\cdot 200}{1\,000} = 98 \text{ g } H_2SO_4 \qquad (2)$$

* *Reţineţi*: în problemele de amestec a soluţiilor se aplică legea conservării masei:
a — masa soluţiei finale este suma maselor soluţiilor amestecate;
b — cantitatea finală de substanţă din amestec este suma maselor de substanţă din fiecare soluţie iniţială.

Din (1) și (2) se obține :

$$x = 226{,}553 \; ; \; y = 30{,}647.$$

8. Se amestecă :

$m_1 = 800$ g soluție $c_1 = 14\%$ de H_2SO_4 cu $\rho_1 = 1{,}095$ g/cm^3 ;
$m_2 = 600$ g soluție $c_2 = 20\%$ de H_2SO_4 cu $\rho_2 = 1{,}14$ g/cm^3 ;
$m_3 = 400$ g soluție $c_3 = 62\%$ de H_2SO_4 cu $\rho_3 = 1{,}52$ g/cm^3 ;
$V = 1\,200$ cm^3 apă distilată cu $\rho_0 = 1$ g/cm^3.

Se cere concentrația procentuală, molară și normală a soluției rezultate.

Admitere Institutul Politehnic București 1969

R. Masa amestecului final este :

$$m = m_1 + m_2 + m_2 + V_0\rho_0 = 3\,000 \text{ g}$$

Cantitatea totală de acid din acest amestec este ;

$$\frac{mc_p}{100} = \frac{m_1c_1}{100} + \frac{m_2c_2}{100} + \frac{m_3c_3}{100}; \; c_p = 15{,}866\%$$

Volumul soluției finale, neglijînd variațiile de volum la amestecare, va fi :

$$V = V_0 + \frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} + \frac{m_3}{\rho_3} \approx 2\,720 \text{ cm}^3$$

În acest volum sînt conținuți : $\dfrac{m_1c_1 + m_2c_2 + m_3c_3}{100 \cdot 98}$ moli H_2SO_4 ;

la 1 000 cm^3 vor reveni :

$$c_M = \frac{1\,000 \cdot (m_1c_1 + m_2c_2 + m_3c_3)}{V} = 1{,}78 \text{ moli/l} ;$$

$c_N = 2 \cdot c_M = 3{,}56$ vali/l, deoarece H_2SO_4 este un acid dibazic.

9. Se amestecă două soluții de H_2SO_4, una de concentrație 80%, cealaltă de concentrație 10%. Se cere : a) raportul în care trebuie amestecate cele două soluții pentru a obține o soluție cu concentrația 20% ; b) cantitățile de soluții de 80% și 10% care trebuie amestecate pentru a obține 700 g soluție de concentrație 20% ; c) știind că densitatea soluției 20% de H_2SO_4 este de 1,15 g/cm^3, să se determine concentrația molară, normală și molală a acestei soluții.

Olimpiadă 1972

R. a) 1/6 ; b) 100 g soluţie 80% şi 600 g soluţie 10% ; c) $c_M = 2{,}32$; $c_N = 4{,}62$, $c_m = 2{,}55$.

10. V_1 litri apă de mare conţin m grame de săruri. Cîţi litri de apă distilată trebuie să se adauge pentru ca în V_2 litri din amestecul rezultat să fie q grame săruri ?

R. $V_{apă} = \dfrac{mV_2 - qV_1'}{q}$ cm³.

11. Care este volumul apei ce trebuie evaporată din V litri soluţie de concentraţie c_1 moli/l pentru a se obţine o soluţie de concentraţie c_2 moli/l ?

R. În soluţia iniţială sînt $Vc_1 \cdot 10^{-3}$ moli substanţă ; soluţia finală, rezultată prin evaporarea a X cm³ apă, trebuie să conţină aceeaşi cantitate de substanţă :

$$\frac{(V - X)}{1\,000} c_2 = \frac{Vc_1}{1\,000}; \; X = \frac{V(c_2 - c_1)}{c_2} \quad \text{cm}^3.$$

12. Ce cantitate de substanţă trebuie să se adauge în G grame soluţie de concentraţie c_1% pentru a obţine o soluţie de concentraţie c_2% ?

R. Trebuie să se adauge $m = \dfrac{G(c_2 - c_1)}{100 - c_2}$.

13. Un amestec format din alcool metilic CH_3OH şi alcool etilic C_2H_5OH conţine 0,387 g oxigen/g amestec. Să se calculeze compoziţia procentuală de masă a amestecului.

Olimpiadă 1978

R. 1 g amestec, format din x moli CH_3OH şi x moli C_2H_5OH :

$$32x + 46y = 1 \qquad (1)$$

conţine :

$$16(x + y) = 0{,}387 \text{ g oxigen} \qquad (2)$$

$$x = 8{,}044 \cdot 10^{-3} ; \; y = 16{,}143 \cdot 10^{-3}$$

$$CH_3OH\% = \frac{32x}{1} \cdot 100 = 25{,}74 ; \; C_2H_5OH\% = \frac{46y}{1} \cdot 100 = 74{,}26.$$

14. Într-un rezervor care conţine V litri apă se toarnă la început V litri soluţie p% în volume de acid acetic, şi după ce se amestecă se scoate o cantitate egală (adică V litri) din amestecul format. De cîte ori trebuie

repetată această operaţie pentru ca în rezervor să se obţină soluţie cu concentraţia $q\%$ în volume? Se neglijează variaţia volumului la amestecare.

R. Volumul soluţiei iniţiale din rezervor este $V + V = 2V$ litri. După prima amestecare în rezervor sînt $\frac{pV}{100}$ litri acid acetic. Odată cu scoaterea a V litri soluţie se scoate şi jumătate din volumul acidului adică $\frac{V}{2 \cdot 100}$ litri. Rezervorul mai conţine $\frac{pV}{200}$ litri acid. După a doua amestecare, volumul soluţiei din rezervor este $2V$ şi conţine $\frac{pV}{200} + \frac{pV}{100} = \frac{pV}{100}\left(1 + \frac{1}{2}\right)$ litri acid ş.a.m.d. Procesul decurge după schema din tabelul 7.

Tabelul 7

Numărul operaţiei	Volumul total de acid din rezervorul plin	Volumul de acid care se scoate	Volumul de acid rămas
1	$\frac{pV}{100}$	$\frac{pV}{2 \cdot 100}$	$\frac{pV}{100} - \frac{pV}{2 \cdot 100} = \frac{pV}{200}$
2	$\frac{pV}{200} + \frac{pV}{100} = \frac{pV}{100}\left(1 + \frac{1}{2}\right)$	$\frac{pV}{200}\left(1 + \frac{1}{2}\right)$	$\frac{pV}{200}\left(1 + \frac{1}{2}\right)$
3	$\frac{pV}{200}\left(1 + \frac{1}{2}\right) + \frac{pV}{100} = \frac{pV}{100}\left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\right)$	$\frac{pV}{200}\left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\right)$	$\frac{pV}{200}\left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4}\right)$
⋮	⋮	⋮	⋮
n	$\frac{pV}{100}\left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \ldots + \frac{1}{2^{n-1}}\right)$	$\frac{pV}{200}\left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \ldots + \frac{1}{2^{n-1}}\right)$	$\frac{pV}{200}\left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \ldots + \frac{1}{2^{n-1}}\right)$

După a n-a operaţie de umplere, rezervorul plin ($2V$ litri soluţie) conţine: $\frac{pV}{100}\left(1 + \frac{1}{2} + \ldots + \frac{1}{2^{n-1}}\right)$ litri acid. Paranteza reprezintă suma S a unei progresii geometrice cu raţia $r = 1/2$, deci

$$S = \frac{1 - r^n}{1 - r} = \frac{1 - (1/2)^n}{1 - 1/2} = \frac{2^n - 1}{2^{n-1}}.$$

Volumul de acid acetic din rezervor după a n-a operaţie este $\frac{pV}{100} \cdot \frac{2^n - 1}{2^{n-1}}$. Deci concentraţia volumetrică în acid acetic este în acest caz:

$$\frac{\frac{pV}{100} \cdot \frac{2^n - 1}{2^{n-1}}}{2V} \cdot 100 = q, \text{ de unde } n = \frac{\lg p - \lg(p - q)}{\lg 2}.$$

3.1.2.2. Solubilitate. Hidraţi

1. La 0°C şi 1 atm un volum de apă dizolvă 500 de volume de HCl gazos. Care este concentraţia procentuală a soluţiei astfel obţinute? Generalizare.

R. 1 cm³ de apă cîntăreşte aproximativ 1 g (densitatea apei la 0°C este ≈ 1 g/cm³). Masa a 500 cm³ HCl (c.n.) este:

$$m = V\rho^{\circ} = V \cdot \frac{M_{HCl}}{22,4} = 0,5 \cdot \frac{36,5}{22,4} = 0,8147 \text{ g}$$

Masa soluţiei formate este $1 + 0,8147 = 1,8147$ g şi conţine:

$$HCl\% = \frac{0,8147}{1,8147} \cdot 100 = 44,89$$

Generalizare. La t°C un cm³ de solvent (ρ g) dizolvă V cm³ de gaz cu masa moleculară M, adică $m = \frac{pVM}{RT}$ g gaz, rezultînd $(\rho + m)$ g soluţie.

$$\text{Gaz } \% = \frac{100}{\frac{\rho RT}{pMV} + 1} \quad (\text{în care } T = 273 + t)$$

2. La 20°C şi 1 atm un volum de apă dizolvă 2,6 volume de H_2S. Care este concentraţia procentuală a soluţiei saturate?

R. Se foloseşte rezultatul problemei precedente, pentru $M = 34$, $V = 2,6$ cm³, $T = 293$ K şi rezultă:

$$H_2S\% = \frac{100}{\frac{RT}{pMV} + 1} = 0,36$$

3. Se barbotează prin apă, în c.n., un amestec gazos format din n gaze. Să se determine compoziţia % volume a amestecului gazos ce se obţine prin fierberea apei saturate cu amestec iniţial. Se cunosc: compo-

ziţia gazului iniţial $q_1, q_2, \ldots, q_n$%, şi coeficienţii de absorbţie în apă (în c.n.) a gazelor, $K_1, K_2, \ldots, K_n$. Aplicaţie pentru aer : $q_1 = 78$, $q_2 = 21$, $q_3 = 1$, $K_1 = 23,9$, $K_2 = 48,9$, $K_3 = 53$.

R. Dacă P este presiunea totală a amestecului iniţial, presiunile parţiale ale gazelor componente vor fi : $p_1 = P\frac{q_1}{100}, \ldots, p_n = P\frac{q_n}{100}$. Conform legii Henry, într-un litru de apă vor fi dizolvaţi : $V_1 = K_1 p_1 = K_1 \cdot \frac{Pq_1}{100}$ cm³ gaz G_1, $V_2 = \frac{K_2 P q_2}{100}$ cm³ gaz $G_2, \ldots, V_n = \frac{K_n P q_n}{100}$ cm³ gaz G_n. Volumul total al gazelor dizolvate este :

$$V_T = \sum_{i=1}^{n} V_i = \frac{P}{100}\sum_{i=1}^{n} K_i q_i.$$

Amestecul gazos obţinut prin fierberea apei are următoarea compoziţie volumetrică :

$$G_1\% = \frac{V_1}{V_T}\cdot 100 = \frac{q_1K_1}{\sum\limits_{i=1}^{n} q_iK_i}\cdot 100\ ; \ldots\ G_n\% = \frac{V_n}{V_T}\cdot 100 = \frac{q_nK_n}{\sum\limits_{i=1}^{n} q_iK_i}100$$

Aplicaţie. $V_T = 23,9\cdot\frac{78}{100} + 48,9\cdot\frac{21}{100} + 53\cdot\frac{1}{100} = 29,45$ cm³. $G_1\% = \frac{18,65}{29,45}\cdot 100 = 63,3$ (azotul), $G_2\% = \frac{10,27}{29,45}\cdot 100 = 34,9$ (oxigenul), $G_3\% = \frac{0,53}{29,45}\cdot 100 = 1,8$ (argonul).

4. Se barbotează printr-un litru de apă un amestec de azot şi argon (c.n.), obţinîndu-se o soluţie saturată. La fierberea soluţiei saturate se obţine un amestec gazos care conţine 63,44% azot şi 36,56% argon. Care a fost compoziţia % volume a amestecului iniţial ? Se dau coeficienţii de absorbţie în apă în condiţii normale : $K_{N_2} = 23$, $K_{Ar} = 53$.

R. Dacă p_{N_2} şi p_{Ar} sînt presiunile parţiale ale celor două gaze, iar P este presiunea totală a amestecului, rezultă conform legii lui Dalton

$$P = p_{N_2} + p_{Ar} = 1 \text{ (atm)} \quad (1)$$

Fie x şi y fracţia de volum a N_2, respectiv Ar. Rezultă $p_{N_2} = xP$ şi $p_{Ar} = yP$, cu condiţia :

$$x + y = 1 \quad (2)$$

Volumul de gaz absorbit într-un litru de apă este proporţional cu presiunea sa parţială (legea lui Henry) :

$$V_{N_2} = K_{N_2}\cdot p_{N_2} = K_{N_2}\cdot xP\ ;\ V_{Ar} = K_{Ar}\cdot p_{Ar} = K_{Ar}\cdot yP$$

La fierberea soluţiei se degajă gazele absorbite :

$$V_T = V_{N_2} + V_{Ar} = P(xK_{N_2} + yK_{Ar})$$

Acest amestec conţine :

$$N_2\% = \frac{PxK_{N_2}}{P(xK_{N_2} + yK_{Ar})} \cdot 100 = \frac{xK_{N_2}}{xK_{N_2} + yK_{Ar}} \cdot 100 = 63,44 \qquad (3)$$

$$Ar\% = \frac{y \cdot K_{Ar}}{xK_{N_2} + yK_{Ar}} \cdot 100 = 36,56. \qquad (4)$$

Împărţind relaţia (3) la (4) se obţine :

$$\frac{x \cdot K_{N_2}}{y \cdot K_{Ar}} = \frac{63,44}{36,56} \qquad (5)$$

care se introduce în relaţia (2) :

$$x = \frac{63,44 \cdot K_{N_2}}{36,56 \cdot K_{N_2} + 63,44 \cdot K_{Ar}} = 0,3471 \ ; \quad y = 1 - x = 0,6529$$

Amestecul iniţial conţinea deci 34,71% N_2 şi 65,29% Ar.

5. Se barbotează prin apă un amestec format din două gaze A şi B cu coeficienţii de absorbţie în condiţii normale K_A şi respectiv K_B. La fierberea a V litri de apă saturată cu amestec gazos se obţine ΔV cm³ de gaze (c.n.). Să se determine compoziţia procentuală volumetrică a amestecului iniţial şi a celui obţinut prin fierberea apei.

R. Se folosesc ecuaţiile stabilite la problema precedentă, aplicate la un volum V de soluţie :

$$x_A + x_B = 1 \qquad (1)$$

$$V_T = V(x_A K_A + x_B K_B) = \Delta V \qquad (2)$$

Amestecul iniţial conţine $x_A = \dfrac{\Delta V - V \cdot K_B}{V(K_A - K_B)}$; $x_B = \dfrac{V \cdot K_A - \Delta V}{V(K_A - K_B)}$.

Compoziţia amestecului obţinut la fierberea soluţiei saturate este :

$$A\% = \frac{V_A}{\Delta V} \cdot 100 = \frac{V \cdot x_A \cdot K_A}{\Delta V} \cdot 100 = \frac{(\Delta V - V \cdot K_B)K_A}{(K_A - K_B) \cdot \Delta V} \cdot 100$$

$$B\% = \frac{V \cdot x_B \cdot K_B}{V} \cdot 100 = \frac{(V \cdot K_A - \Delta V)K_B}{(K_A - K_B) \cdot \Delta V} \cdot 100$$

6. Să se răspundă la următoarele întrebări—test referitoare la solubilitatea gazelor :

a. Ce tip de legături se formează la dizolvarea hidrogenului în apă ?

b. În care solvenți, polari sau nepolari, sînt gazele rare mai solubile ? De ce ?

c. Cum variază solubilitatea unui gaz într-un solvent cu creșterea temperaturii ? Dați toate explicațiile necesare.

d. Cum pot fi îndepărtate gazele absorbite într-un dizolvant ? Explicați mecanismul fenomenelor respective.

e. Credeți că solubilitatea oxigenului este mai mare în apă pură sau într-o soluție de NaCl ? Explicați de ce.

f. Așezați gazele următoare în ordinea crescîndă a solubilității lor în apă : H_2, CO, O_2, He, NH_3, N_2, HCl, CO_2.

R. Vezi [1] p. 606.

7. *G* grame soluție *c*% se răcește la *t*°C. Să se determine cantitatea de sare care se depune, dacă solubilitatea sării la această temperatură este *s* grame/100 g apă.

R. Soluția inițială conține $\frac{Gc}{100}$ g sare și $\frac{G(100 - x)}{100}$ g apă. Prin răcire la *t*°C se depun *X* g sare, iar deasupra sării solide depuse rămîne o soluție saturată de sare. Cum 100 g apă dizolvă *s* grame sare, în $\frac{G(100 - c)}{100}$ g apă se dizolvă $\frac{G(100 - c)}{100} \cdot \frac{s}{100}$ g sare. Cantitatea de sare ce se depune este deci :

$$X = \frac{Gc}{100} - \frac{G(100 - c)}{100} = G \cdot 10^{-4}[100 \cdot c - s \cdot (100 - c)] \text{ grame.}$$

8. La t_1°C solubilitatea unei substanțe este s_1, iar la t_2°C este s_2 ($s_1 > s_2$). Care este cantitatea de substanță ce se depune, dacă G_g de soluție saturată la t_1°C se aduc la t_1°C ?

R. Această problemă este un caz particular al celei precedente, în care soluția inițială este saturată. La t_1°C, 100 g de solvent dizolvă s_1 grame substanță. Concentrația acestei soluții saturate este : $c\% = \frac{s_1}{100 + s_1} \cdot 100$. Cantitatea de substanță care se depune este :

$$X = G \cdot 10^{-4}\left[\frac{10^4 \cdot s_1}{100 + s_1} - s_2\left(100 - \frac{100 \cdot s_1}{100 + s_1}\right)\right] = G\,\frac{s_1 - s_2}{100 + s_1} \text{ grame.}$$

9. O cantitate de 100 g apă dizolvă la 60°C 110 g KNO_3, iar la 20°C numai 30 g KNO_3.

a) ce concentrații procentuale au soluțiile saturate ? ;

b) cîte grame de KNO_3 se depun dacă se răcesc 100 g soluție saturată la 60°C pînă la 20°C ?

R. P. Ungară 1970

R. Se aplică rezultatul problemei precedente, cu $s_1 = 110$, $s_2 = 30$, $G = 100$.

a) la 60°C : $c_1 = \frac{s_1}{100 + s_1} \cdot 100 = 52,38\%$;

la 30°C : $c_2 = \frac{s_2}{100 + s_2} \cdot 100 = 23,07\%$;

b) $X = \frac{G(s_1 - s_2)}{100 + s_1} = 38,09$ g.

10. O cantitate de 100 g apă dizolvă la 100°C 34,2 g $Ba(NO_3)_2$. Prin răcirea la 40°C a 1 000 g soluție saturată la 100°C se depun 149 g $Ba(NO_3)_2$. Să se calculeze concentrația în procente de masă a soluției de $Ba(NO_3)_2$. Să se calculeze concentrația în procente de masă a soluției de $Ba(NO_3)_2$ saturată la 40°C.

R. P. Ungară 1970

R. Se folosește rezultatul problemei 3.1.2.2.-8 pentru $t_1 = 100°C$, $t_2 = 40°C$, $s_1 = 34,2$, $G = 1\,000$, $X = 149$. Rezultă :

$$s_2 = s_1 - \frac{(100 + s_1)}{G} = 14,2 \text{ g } Ba(NO_3)_2/100 \text{ g apă.}$$

11. La 40,3 cm³ soluție 37,8% de HNO_3 ($\rho = 1,24$ g/cm³) se adaugă foarte atent, la rece, soluție 33,6% de KOH pînă la neutralizare totală. Soluția se răcește apoi la 0°C. Ce cantitate de sare se depune, dacă soluția saturată la 0°C conține 11,6% KNO_3 ?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. În soluția de HNO_3 sînt : $40,3 \cdot 1,24 \cdot \frac{37,8}{100} = 18,8894$ g HNO_3 (0,2998 moli). Pentru neutralizare sînt necesare $56 \cdot 0,2998 = 16,7888$ g KOH, obținîndu-se : $101 \cdot 0,2998 = 30,2798$ g KNO_3. Masa soluției finale, formată numai din KNO_3 și apă, se calculează adunînd masele soluțiilor ce au reacționat :

$$m = V \cdot \rho = 40,3 \cdot 1,24 = 49,972 \text{ g soluție 37,8\% } HNO_3 ;$$

$$m' = 16,7888 \cdot \frac{100}{33,6} = 49,966 \text{ g soluție 33,6\% KOH ;}$$

$$m_T = m + m' = 49,972 + 41,966 = 99,938 \approx 100 \text{ g.}$$

Prin răcirea soluției finale se depun X g KNO_3. Rămîn $(100 - X)$ grame soluție saturată, ce conține $(30,2898 - X)$ g KNO_3. Procentual :

$$KNO_3\% = \frac{30,2898 - X}{100 - X} \cdot 100 = 11,6 ; \; X = 22,3978 \text{ g.}$$

12. Se neutralizează exact 100 cm^3 soluție 33,8% HNO_3 (ρ = = 1,21 g/cm^3) cu soluție 20% de KOH. Soluția este răcită la 0°C. Cîte grame de KNO_3 se depun, dacă 100 g apă dizolvă la 0°C 13,3 g de KNO_3 ?

R. P. Ungară 1970

R. Se depun ≈ 30 g KNO_3.

13. O substanță anhidră are masa moleculară M. Știind că din m_1 grame hidrat al acestei substanțe s-au obținut prin încălzire m_2 grame substanță anhidră, să se determine numărul de molecule de apă cu care cristalizează substanța.

R. Dacă x este numărul de molecule de apă dintr-o moleculă de hidrat, atunci masa unui mol de hidrat este ($M + 18x$) grame. La încălzirea hidraților, se pierde apa de cristalizare, obținîndu-se substanța anhidră. Se poate deci scrie:

hidrat (g) substanță anhidră (g)

$$\begin{vmatrix} M + 18x & M \\ m_1 & m_2 \end{vmatrix} = 0\,;\; x = \frac{M(m_1 - m_2)}{18 \cdot m_2}$$

14. Prin dizolvarea a m_1 g hidrat în m_2 grame de apă se obține o soluție cu concentrația q%, calculată în sare anhidră. Să se determine numărul de molecule de apă (x) cu care cristalizează substanța. Masa moleculară a substanței anhidre este M.

R. Cantitatea m' de substanță anhidră din cele ($m_1 + m_2$) grame soluție formată este:

$$m' = (m_1 + m_2) \cdot \frac{q}{100}$$

Deci m grame hidrat conțin m' grame substanță anhidră și reluîndu-se raționamentul de la problema precedentă rezultă:

$$x = \frac{M(m_1 - m')}{18 \cdot m'} = \frac{M[100m_1 - (m_1 + m_2)q]}{18(m_1 + m_2)q}$$

15. Se dizolvă 143 g de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ într-o cantitate de apă astfel aleasă încît să se formeze o soluție saturată la 30°C. Se cere: a) cantitatea de apă necesară, dacă solubilitatea substanței anhidre la 30°C este de 29 g Na_2CO_3/100 g apă ; b) solubilitatea substanței anhidre la 10°C ,dacă prin răcirea soluției saturate la 30°C se depun 108,2 g de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Olimpiadă 1977

R. a) 143 g de $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ $\left(\frac{143}{286} = 0,5 \text{ moli}\right)$ sînt 0,5 moli Na_2CO_3 (53 g) și 0,5·10 moli H_2O (90 g). Pentru formarea unei soluții saturate la 30°C trebuie să se adauge X g apă. Rezultă:

$$\begin{array}{ll} Na_2CO_3\ (g) & H_2O\ (g) \end{array}$$

$$\begin{vmatrix} 29 & 100 \\ 53 & 90 + X \end{vmatrix} = 0\ ;\ X = 92,758 \text{ g apă}$$

b) 108,2 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ reprezintă $n = \frac{108,2}{286} = 0,37832$ moli.

Soluția saturată la 10°C conține $(53 - 106n)$ g Na_2CO_3 și $(90 + X - 18n)$ g apă.

$$\begin{array}{ll} Na_2CO_3\ (g) & H_2O\ (g) \end{array}$$

$$\begin{vmatrix} 53 - 106n & 50 + X - 18n \\ s^{10°C} & 100 \end{vmatrix} = 0\ ;\ s^{10°C} = 7,3306$$

16. Se dizolvă 20 g CuO într-o cantitate de soluție caldă de concentrație 20% H_2SO_4. Știind că această cantitate este suficientă pentru a transforma CuO în $CuSO_4$, să se calculeze cîte grame de cristale de $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ se depun (se separă) dacă soluția se răcește pînă la temperatura de 20°C. La această temperatură 100 g apă dizolvă 20,9 g $CuSO_4$ anhidru.

Olimpiada Internațională de Chimie 1970

R. $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$. În reacția cu 20 g CuO (0,25 moli) se consumă 0,25 moli H_2SO_4 (24,5 g) cuprinși în $24,5 \cdot \frac{100}{20} =$ $= 122,5$ g soluție 20%. Din reacție se obțin 40 g $CuSO_4$. Soluția de sare obținută din reacție (20 + 122,5 = 142,5 g) conține deci 142,5 — 40 = = 102,5 g apă. La răcirea soluției se depun x moli $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, extrăgîndu-se astfel din soluție $18 \cdot 5 \cdot x = 90x$ grame apă. $CuSO_4$ nedepus, $(40 - 160x)$ grame, și apa rămasă, $(102,5 - 90x)$ grame, formează o soluție saturată, în care există raportul:

$$\frac{m_{CuSO_4}}{m_{apă}} = \frac{40 - 160x}{102,5 - 90x} = \frac{20,9}{100}\ ;$$

de unde: $x = 0,131578$.

Se depun prin urmare $250x = 32,8945$ g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

17. O substanță Y, cu masa moleculară M, cristalizează cu n molecule de apă per moleculă. G grame soluție c% de substanță Y se răcesc la o temperatură t°C. Ce cantitate de substanță cristalizată se va de-

pune, dacă solubilitatea substanţei anhidre la această temperatură este s ?

R. Se depun $\frac{G(M + 18n)[c(100 - s) - 100s]}{100(100M - 18ns)}$ grame hidrat $Y \cdot nH_2O$.

3.1.3. Amestecuri solide

1. Analiza unui copolimer clorură de vinil-acetat de vinil, indică un conţinut masic de 23,92% clor. Ce proporţie din cei doi monomeri conţine polimerul ?

Olimpiadă 1970

R. În 100 g copolimer sînt x moli grupări C_2H_3Cl şi y moli grupări $C_4H_6O_2$:

$$62,5x + 86y = 100 \quad (1)$$

Clorul se găseşte numai în C_2H_3Cl :

$$35,5x = 23,92 \text{ grame} \quad (2)$$

$$x = 0,673 \text{ ; } y = 0,673 \text{ ; } x : y = 1 : 1$$

$$C_2H_3Cl\% = 62,5x = 42,06 \text{ ; } C_4H_6O_2\% = 86y = 57,88$$

2. Un amestec de clorură de Cu(I) şi clorură de Cu(II) conţine $q = 48,30\%$ clor. Să se determine compoziţia procentuală în cloruri a amestecului. Între ce limite poate varia conţinutul de clor al amestecului ?

R. 100 g amestec format din x moli $CuCl_2$ şi y moli CuCl :

$$135x + 99,5y = 100, \quad (1)$$

conţine :

$$35,5(2x + y) = 48,03 \text{ g clor} \quad (2)$$

$$x = 0,54 \text{ ; } y = 0,27$$

$$CuCl_2\% = \frac{135x}{100} \cdot 100 = 72,90 \text{ ; } CuCl\% = 99,5y = 26,86.$$

Compoziţia amestecului poate varia între 0% $CuCl_2$ (există numai CuCl) şi 100% $CuCl_2$ (nu există CuCl). Conţinutul maxim posibil de clor îl va avea deci un amestec ce conţine numai componentul cel mai bogat în clor (100% $CuCl_2$)

$$\max Cl\% = Cl\% (CuCl_2) = \frac{2 \cdot 35,5}{135} \cdot 100 = 52,59 \text{ ;}$$

Analog : $$\min Cl\% = Cl\% (CuCl) = \frac{35,5}{99,5} \cdot 100 = 35,67.$$

Pentru un amestec $CuCl_2 + CuCl$, compoziția Cl% variază între limitele de mai sus: $35,67 \leqslant Cl\% \leqslant 52,59$.

3. Analiza unui amestec de iodură de propil C_3H_7I și bromură de etil C_2H_5Br a arătat că amestecul* conține $q\%$ halogen.

a) determinați conținutul procentual al substanțelor din amestec;

b) care este valoarea maximă și minimă a lui q?

R. P. Bulgaria 1973

R. a) 100 g amestec, format din x moli C_3H_7I și y moli C_2H_5Br

$$170x + 109y = 100 \qquad (1)$$

conține:

$$127x + 80y = q \text{ grame de halogen } (I + Br). \qquad (2)$$

Rezultă:

$$x = 0,448q - 32,92\,;\ y = 52,26 - 0,699q$$

$$C_3H_7I\% = \frac{170x}{100} \cdot 100 = 76,16q - 5\,596,4\,;$$

$$C_2H_5Br\% = 109y = 5\,596,4 - 76,16q\,;$$

b) analog cu problema precedentă se obține:

$$\min\ q = Br\%\ (C_2H_5Br) = \frac{80}{109} \cdot 100 = 73,93 \text{ („amestec" cu } 100\%\ C_2H_5Br)\,;$$

$$\max\ q = I\%\ (C_3H_7I) = \frac{107}{170} \cdot 100 = 74,70 \text{ („amestec" cu } 100\%\ C_3H_7I).$$

4. Un amestec format din substanțele $X\mathcal{R}_n$ și $Y\mathcal{R}_m$ conține $q\%$ element $\mathcal{R}$. Să se determine: a) compoziția procentuală masică a amestecului de substanțe; b) limitele între care poate varia q.

Se cunosc masele moleculare M_1 și M_2 ale compușilor $X\mathcal{R}_n$, respectiv $Y\mathcal{R}_m$ și masa atomică A a elementului $\mathcal{R}$. (Generalizarea problemelor 3.1.3.-2 și 3.1.3.-3).

R. 100 g amestec este format din x moli $X\mathcal{R}_n$ și y moli $Y\mathcal{R}_m$ ($X\mathcal{R}_n$ și $Y\mathcal{R}_m$ nu sînt neapărat substanțe binare: X și Y pot fi atomi sau grupe de atomi oarecare):

$$M_1x + M_2y = 100 \qquad (1)$$

și conține:

$$A(nx + my) = q \text{ grame } \mathcal{R} \qquad (2)$$

* Acest amestec este lichid, dar a fost inclus în acest capitol pentru analogia de rezolvare cu problemele 3.1.3.-2 și 3.1.3.-4.

Ecuațiile (1) și (2) formează sistemul:

$$\begin{cases} M_1x + M_2y = 100 \\ A(nx + my) = q \end{cases} \qquad \Delta_\delta = \begin{vmatrix} M_1 & M_2 \\ nA & mA \end{vmatrix} = A(mM_1 - nM_2)$$

$$\Delta_x = \begin{vmatrix} 100 & M \\ q & mA \end{vmatrix} = 100 \cdot mA - qM \ ; \ \Delta_y = \begin{vmatrix} M & 100 \\ nA & q \end{vmatrix} = qM - 100 \cdot nA$$

$$x = \frac{\Delta_x}{\Delta_\delta} = \frac{100mA - qM_2}{A(mM_1 - nM_2)} \ ; \ y = \frac{\Delta_y}{\Delta_\delta} = \frac{qM_1 - 100nA}{A(mM_1 - nM_2)}.$$

Amestecul conține: $X\mathcal{R}_n\% = \frac{M_1x}{100} \cdot 100 = M_1x$ și $Y\mathcal{R}_m\% = M_2y$.

b) $q\%$ variază evident după compoziția amestecului $X\mathcal{R}_n + Y\mathcal{R}_m$. Valoarea maximă a lui $q\%$ se obține atunci cînd amestecul este format numai din componentul cu conținutul $\mathcal{R}\%$ cel mai mare. Analog, $q\%$ este minim cînd în amestec există numai componentul mai sărac în $\mathcal{R}$:

$$\min(q_1, q_2) \leqslant q \leqslant \max(q_1, q_2)$$

în care

$$q_1\% = \mathcal{R}\%(X\mathcal{R}_n) = \frac{An}{M_1} \cdot 100 \ ; \ q_2\% = \mathcal{R}\%(Y\mathcal{R}_m) = \frac{Am}{M_2} \cdot 100.$$

3.2. Sisteme cu mai multe componente cu interacții chimice

La problemele de acest tip, se iau ca necunoscute numărul de moli de substanțe din amestec (și nu masele substanțelor!), deoarece se stabilesc astfel mai ușor eventualele ecuații algebrice din stoichiometria reacțiilor ce au loc și pentru facilitarea rezolvării sistemelor de ecuații obținute.

La problemele cu transformări ale amestecurilor gazoase, se pot considera ca necunoscute volumele gazelor constituente, dacă toate volumele sînt, în diferite etape, măsurate în aceleași condiții de temperatură și presiune.

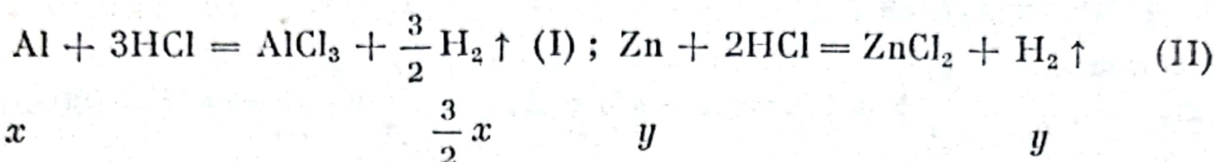
De reținut: compoziția % în volume a unui amestec gazos este egală cu compoziția % moli, deoarece toate gazele au, în aceleași condiții, același volum molar.

1. O cantitate de 5,46 g amestec de pilitură de aluminiu și zinc dezvoltă la tratare cu acid clorhidric în exces 2,97 l hidrogen măsurat la 20°C și 1 atm. Care este compoziția procentuală a amestecului?

R. P. Ungară 1970

R. Aliajul, care conține x at-g Al și y at-g Zn, are masa de:

$$27x + 65{,}5y = 5{,}46 \text{ grame} \quad (1)$$



$$\underset{x}{Al} + 3HCl = AlCl_3 + \underset{\frac{3}{2}x}{\frac{3}{2}H_2\uparrow} \ (I); \quad \underset{y}{Zn} + 2HCl = ZnCl_2 + \underset{y}{H_2\uparrow} \quad (II)$$

Din reacția cu HCl se degajă $\left(\frac{3}{2}x + y\right)$ moli de H_2, cu volumul la 20°C și 1 atm de:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{\left(\frac{3}{2}x + y\right)\cdot 0{,}082\cdot 293}{1} = 2{,}97 \text{ litri} \quad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) se obține: $x = 3{,}70\cdot 10^{-2}$; $y = 6{,}81\cdot 10^{-2}$.

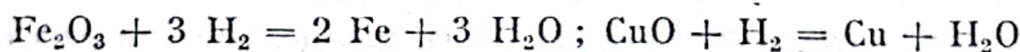
$$Al\% = \frac{27x}{5{,}46}\cdot 100 = 18{,}29; \quad Zn\% = \frac{65{,}5y}{5{,}46}\cdot 100 = 81{,}69.$$

2. Să se determine compoziția unui amestec de Fe_2O_3 și CuO dacă la reducerea completă cu hidrogen a 32 g din acest amestec se formează 9 g apă. Ce cantitate de fier rezultă la reducere?

Olimpiadă 1976

R. Amestecul conține x moli Fe_2O_3 și y moli CuO:

$$160x + 80y = 32 \quad (1)$$



$$Fe_2O_3 + 3\ H_2 = 2\ Fe + 3\ H_2O; \quad CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

La reducerea pînă la metal se formează:

$$18(3x + y) = 9 \text{ g apă} \quad (2)$$

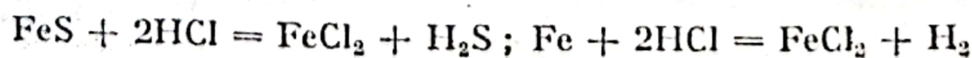
$x = 0{,}1$; $y = 0{,}2$. $Fe_2O_3\% = \frac{160x}{32}\cdot 100 = 50$; $CuO\% = 50$.

Se obțin $56\cdot 2x = 11{,}2$ g fier.

3. Prin tratarea unui amestec de FeS și Fe cu exces de HCl rezultă un amestec gazos ce conține 90,9% H_2S în volume. Să se calculeze compoziția procentuală a amestecului inițial.

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1977

R. Amestecul de x moli FeS și y at-g Fe formează prin tratare cu HCl:



$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S; \quad Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

$(x + y)$ moli amestec gazos de $H_2S + H_2$, ce conține:

$$H_2S\% = \frac{x}{x+y} \cdot 100 = \frac{100}{1+\frac{y}{x}} = 90{,}9\text{; de unde } \frac{y}{x} = \frac{9{,}1}{90{,}9} \approx 0{,}1.$$

Compoziția amestecului inițial a fost deci:

$$FeS\% = \frac{88x}{88x + 56y} \cdot 100 = \frac{8\,800}{88 + 56\frac{y}{x}} = 94{,}01\text{;}$$

$$Fe\% = \frac{56y}{88x + 56y} \cdot 100 = \frac{5\,600}{88\frac{x}{y} + 56} = 5{,}98.$$

4. Două probe de aliaj Fe-Cu cu masele egale au fost introduse în două vase cu același volum, primul cu clor gazos, iar al doilea cu HCl gazos (presiunea în vase este aceeași). Vasele au fost ermetic închise, încălzite pînă la încetarea reacțiilor și răcite apoi la temperatura inițială. În primul vas presiunea a scăzut cu 55%, iar în al doilea cu 30%. Calculați compoziția aliajului.

U.R.S.S. 1979

R. Fiecare probă de aliaj conține x at-g Fe și y at-g Cu; volumul vaselor este V. Reacții:

În vasul cu Cl_2:

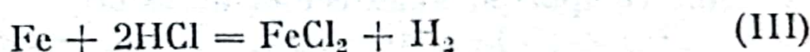


$$Fe + \frac{3}{2}Cl_2 = FeCl_3 \qquad (I)$$



$$Cu + Cl_2 = CuCl_2 \qquad (II)$$

În vasul cu HCl:



$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \qquad (III)$$

Inițial în fiecare vas sînt

$$n = \frac{pV}{RT} \text{ moli gaz} \qquad (1)$$

Pentru dizolvarea aliajului se consumă în primul vas $\left(\frac{3}{2}x + y\right)$ moli de Cl_2. Mai rămîn deci:

$$n_1 = n - \left(\frac{3}{2}x + y\right) = \frac{p_1V}{RT} \text{ moli } Cl_2 \qquad (2)$$

Din vasul al doilea se consumă $2x$ moli HCl și se degajă x moli H_2. În vas mai rămîn:

$$n_2 = n - 2x + x = \frac{p_2V}{RT} \text{ moli amestec } HCl + H_2 \qquad (3)$$

Scăderile de presiune în vase sînt :

$$p - p_1 = \frac{55}{100} p \tag{4}$$

şi respectiv :

$$p - p_2 = \frac{30}{100} p \tag{5}$$

Sistemul de 5 ecuaţii (1), ..., (5) cu 6 necunoscute — n, p, p_1, p_2, x, y — este compatibil nedeterminat. Se elimină parametrii n, p, p_1, p_2 şi rezultă relaţia :

$$x = 3y \qquad \left(\frac{x}{y} = 3\right) \tag{6}$$

Masa probei de aliaj a fost de $(56x + 64y)$ grame, iar compoziţia ei :

$$Fe\% = \frac{56x}{56x + 64y} \cdot 100 = \frac{56 \cdot \frac{x}{y}}{56 \cdot \frac{x}{y} + 64} \cdot 100 = \frac{56 \cdot 3}{56 \cdot 3 + 64} \cdot 100 = 72{,}41$$

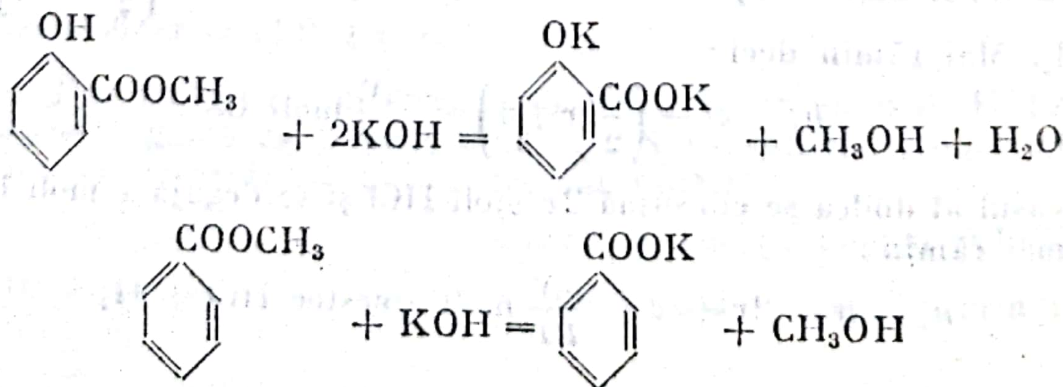
$$Cu\% = \frac{64y}{56x + 64y} \cdot 100 = \frac{64}{56 \frac{x}{y} + 64} \cdot 100 = 27{,}58$$

5. Amestecul format din 10 g salicilat de metil şi benzoat de metil este hidrolizat complet cu 600 cm³ soluţie 0,2*N* de KOH, iar excesul de hidroxid este neutralizat cu 200 cm³ soluţie 0,1*N* de HCl. Să se determine compoziţia amestecului de esteri.

R. P. Bulgară 1973

R. Amestecul format din x moli salicilat de metil şi y moli benzoat de metil are masa :

$$152x + 136y = 10 \text{ grame} \tag{1}$$



În reacția cu amestecul de esteri se consumă $0{,}2 \cdot 0{,}6 - 0{,}2 \cdot 0{,}1 = 0{,}1$ moli de KOH:

$$2x + y = 0{,}1 \qquad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) se obține $x = 0{,}03$ și $y = 0{,}04$.

Salicilat % $= \frac{152 \cdot 0{,}03}{10} \cdot 100 = 45{,}6$; Benzoat % $= \frac{136 \cdot 0{,}04}{10} \cdot 100 = 54{,}4$.

Dacă se luau ca necunoscute masele componentelor, se obținea sistemul:

$$\begin{cases} m_s + m_b = 10 \\ \frac{2m_s}{152} + \frac{m_b}{136} = 0{,}1 \end{cases}$$

În general, este mult mai dificil să se lucreze cu fracții.

6. Oxalatul de sodiu obținut prin încălzirea formiatului de sodiu tehnic este impurificat cu Na_2CO_3. Pentru a determina conținutul în oxalat și în Na_2CO_3, se supune o probă de 1 g oxalat de sodiu tehnic acțiunii H_2SO_4 concentrat, la cald și în exces. Din această reacție se degajă 322 cm³ gaz (c.n.).

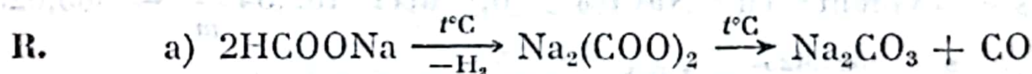
a) să se explice proveniența Na_2CO_3 în oxalatul tehnic (să se scrie ecuația reacției);

b) să se scrie ecuațiile reacțiilor menționate în problemă;

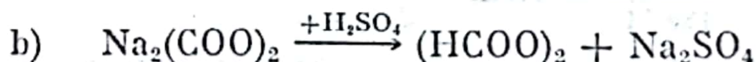
c) să se calculeze procentele de Na_2CO_3 și de $Na_2(COO)_2$ din oxalatul de sodiu tehnic.

R. P. Polonă 1978

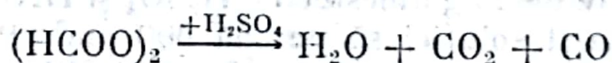
R.



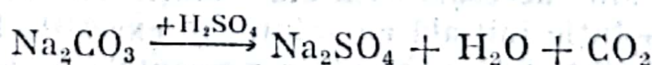
a) $2HCOONa \xrightarrow[-H_2]{t°C} Na_2(COO)_2 \xrightarrow{t°C} Na_2CO_3 + CO$



b) $Na_2(COO)_2 \xrightarrow{+H_2SO_4} (HCOO)_2 + Na_2SO_4$



$(HCOO)_2 \xrightarrow{+H_2SO_4} H_2O + CO_2 + CO$



$Na_2CO_3 \xrightarrow{+H_2SO_4} Na_2SO_4 + H_2O + CO_2$

c) Într-un gram de oxalat tehnic sînt x moli $Na_2(COO)_2$ și y moli Na_2CO_3:

$$134x + 106y = 1 \qquad (1)$$

Din reacția oxalatului tehnic ($Na_2(COO)_2 + Na_2CO_3$) cu H_2SO_4 se degajă:

$$22{,}4(2x + y) = 0{,}322 \text{ litri gaze} \qquad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) rezultă : $x = 6{,}715 \cdot 10^{-3}$; $y = 0{,}945 \cdot 10^{-3}$

$$Na_2(COO)_2\% = \frac{134x}{1} \cdot 100 = 89{,}98$$

$$Na_2CO_3\% = \frac{106y}{1} \cdot 100 = 10{,}01$$

7. Un amestec de NaCl și KCl cîntărește m grame. Se dizolvă amestecul în apă distilată și se precipită ionul Cl^- cu soluție de $AgNO_3$ în exces. După spălare, uscare și calcinare, precipitatul cîntărește p grame. Să se determine compoziția procentuală a amestecului de cloruri. Ce relație trebuie să verifice m și p pentru ca problema să fie reală ?

R. Amestecul conține x moli NaCl și y moli KCl :

$$58{,}5x + 74{,}5y = m \qquad (1)$$

$Cl^- + Ag^+ = AgCl$. Precipitatul este format din $(x + y)$ moli de AgCl :

$$143{,}5(x + y) = p \qquad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) rezultă :

$$x = 0{,}0324p - 0{,}0625m \; ; \; y \cong 0{,}0625m - 0{,}0254p$$

$$NaCl\% = \frac{58{,}5x}{m} \cdot 100 = 189{,}54 \frac{p}{m} - 365{,}625$$

$$KCl\% = \frac{74{,}5y}{m} \cdot 100 = 465{,}625 - 189{,}54 \frac{p}{m}$$

Este evident că $NaCl\% > 0$, deci $189{,}54 \frac{p}{m} - 365{,}625 > 0$, de unde $\frac{p}{m} > \frac{365{,}625}{189{,}54} = 1{,}92$.

8. O cantitate de 25 g amestec de H_2SO_4 și HNO_3 se dizolvă în apă, astfel încît volumul soluției să devină 300 cm^3. Pentru neutralizarea a 50 cm^3 soluții sînt necesari 31,2 cm^3 soluție 1*M* de NaOH. Prin tratarea a 20 cm^3 soluție inițială cu soluție în exces de $BaCl_2$ se formează 0,530 g de precipitat. Să se calculeze procentele de azot din amestecul de acizi.

R. P. Bulgaria 1973

R. N% = 11,21.

9. Din greșeală, într-o soluție de HCl s-a introdus puțin NaOH solid, pur. Pentru a stabili compoziția soluției impurificate s-a procedat în felul următor : o probă de soluție cu masa $m = 1{,}825$ g a fost neu-

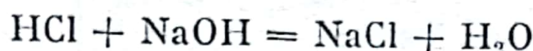
tralizată cu 30 cm^3 soluție 0,1N de NaOH, după care s-a precipitat ionul Cl^- cu 18 cm^3 soluție 0,2N de $AgNO_3$. Să se calculeze:

a) compoziția în procente de masă a soluției impurificate de HCl;

b) compoziția în procente de masă a soluției inițiale de HCl.

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1978

R. La introducerea NaOH în HCl, o parte din acid se consumă în reacția:



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

În m = 1,825 g din soluția impură astfel obținută sînt x moli HCl și y moli NaCl. La titrare se consumă:

$$x = 30 \cdot \frac{0,1}{1\,000} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ moli NaOH} \quad (1)$$

și respectiv:

$$x + y = 1,8 \cdot \frac{0,2}{1\,000} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ moli } AgNO_3 \quad (2)$$

$$x = 3 \cdot 10^{-3}; \quad y = 0,6 \cdot 10^{-3}.$$

Soluția impură conține: $HCl\% = \frac{36,5x}{m} \cdot 100 = 6,0$; $NaCl\% = \frac{58,5y}{m} \cdot 100 =$ $= 1,92$.

m grame soluție impură a rezultat prin adăugarea a y moli NaOH ($40y$ grame) la soluția inițială, a cărei masă a fost deci de: $(m - 40y)$ grame. Soluția inițială conținea $(x + y)$ moli HCl; procentual:

$$HCl\% = \frac{36,5(x+y)}{m - 40y} \cdot 100 = 7,29.$$

10. O cantitate de 1,355 g dintr-un amestec de doi oxizi de metale divalente este încălzit într-o atmosferă de hidrogen. Unul din oxizi nu se reduce în condițiile date. În această reducere se formează 0,18 g apă. Amestecul rezultat din reducere are masa de 1,195 g, din care 0,56 g se dizolvă într-o soluție 2N de HCl; rămîne un reziduu format doar dintr-un metal. În amestecul inițial oxizii se găseau într-un raport molar 1 : 1. Să se indice masa celor doi oxizi în amestec și formulele oxizilor.

R. D. Germană 1976

R. Amestecul inițial conține x moli MeO și x moli Me'O; masa lui va fi

$$x(A + 16 + A' + 16) = 1,355 \text{ grame} \quad (1)$$

(A și A' sînt masele atomice ale metalului Me, respectiv Me').

Se presupune că se reduce numai oxidul MeO :



$$MeO + H_2 = Me + H_2O$$

În urma reducerii se obțin :

$$18x = 0{,}18 \text{ g apă } (x = 0{,}01) \qquad (2)$$

și un reziduu Me + Me′O :

$$x(A + A' + 16) = 1{,}195 \text{ g} \qquad (3)$$

În HCl se dizolvă doar Me′O :

$$x(A' + 16) = 0{,}56 \text{ g} \qquad (4)$$

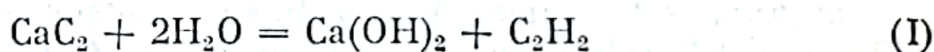
Din ecuațiile de mai sus rezultă : $A = 63{,}5$ (Me = Cu) și $A' = 40$ (Me′ = Ca). Amestecul inițial conține $(A + 16)x = 0{,}795$ g CuO și $(A' + 16)x = 0{,}56$ g CaO.

11. La tratarea cu apă a $m = 2{,}34$ g amestec solid de carbură și hidrură de calciu se degajă $V = 0{,}672$ l gaze (c.n.). Să se calculeze compoziția procentuală a amestecului solid.

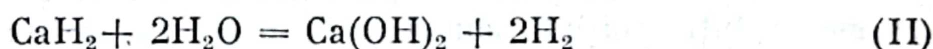
R. Fie x, y numărul de moli de CaC_2, respectiv CaH_2 din amestecul inițial :

$$64x + 42y = m \qquad (1)$$

La tratarea cu apă au loc reacțiile :



$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2 \qquad (I)$$



$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2 \qquad (II)$$

Volumul gazelor ce se degajă este (c.n.) :

$$22{,}4(x + 2y) = V \qquad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) rezultă $x = 0{,}0997$ și $y = -0{,}488$, evident imposibil. O explicație a acestui rezultat ar putea fi existența unei alte reacții chimice, pe lîngă (I) și (II). Cunoscînd reactivitatea acetilenei față de hidrogen, se poate presupune că are loc și reacția :



$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4 \qquad (III)$$

Pentru diferite valori ale raportului $x : y$, amestecul gazos poate să conțină :

a) C_2H_4 — cînd C_2H_2 și H_2 sînt în raport echivalent, $x = 2y$;

b) $C_2H_4 + C_2H_2$ — cînd C_2H_2 este în exces față de H_2, $x > 2y$;

c) $C_2H_4 + H_2$ — cînd H_2 este în exces față de C_2H_2, $x < 2y$.

Reacția :		C_2H_2 +	H_2 =	C_2H_4
Inițial (moli) :		x	$2y$	0
Final (moli) :	a)	0	0	x
	b)	$x - 2y$	0	$2y$
	c)	0	$2y - x$	x
Total amestec gazos (moli) :	a)	x		
	b)	x		
	c)	$2y$		

a) Se obține sistemul : $\begin{cases} 64x + 42x = 2,34 \\ 22,4x = 0,672 \\ x = 2y \end{cases}$

care este incompatibil.

b) $x > 2y$ $\quad \begin{cases} 64x + 42y = 2,34 \; ; \; x = 0,03 \\ 22,4x = 0,672 \; ; \; y = 0,01 \end{cases}$

$$CaC_2\% = \frac{64x}{2,34} \cdot 100 = 82,05 \; ; \; CaH_2\% = \frac{42y}{2,34} \cdot 100 = 17,94$$

c) $x < 2y$ $\quad \begin{cases} 64x + 42y = 2,34 \; ; \; x = 0,026 \\ 22,4y = 0,672 \; ; \; y = 0,015 \end{cases}$

$$CaC_2\% = \frac{64x}{2,34} \cdot 100 = 71,11 \; ; \; CaH_2\% = \frac{42y}{2,34} \cdot 100 = 26,92.$$

Observație. În cazul c) se poate prevede și o reacție de hidrogenare (incompletă) la etan.

12. Un volum de 100 cm^3 dintr-un amestec format din CH_4, H_2 și CO este introdus într-un eudiometru împreună cu 140 cm^3 de oxigen în exces. Se aprinde amestecul cu o scînteie electrică, iar după răcire și condensarea apei mai rămîne un volum gazos de 90 cm^3 din care 75 cm^3 sînt absorbite într-o soluție de KOH. Să se determine compoziția volumetrică a amestecului. Toate volumele sînt măsurate în condiții normale.

Olimpiadă 1975

R. Amestecul este format din V_1 cm^3 CH_4, V_2 cm^3 H_2 și V_3 cm^3 CO :

$$V_1 + V_2 + V_3 = 100 \qquad (1)$$

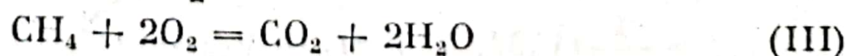
Reacțiile de ardere sînt :



$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O \qquad (I)$$



$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 \qquad (II)$$



$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \qquad (III)$$

În soluţia de KOH se absoarbe CO_2 format în urma arderii, adică:

$$V_1 + V_3 = 75 \text{ cm}^3 \qquad (2)$$

După absorbţie mai rămîn 90 — 75 = 15 cm³ de gaz, care reprezintă excesul de oxigen. Deci în procesul de ardere s-au consumat:

$$2V_1 + \frac{V_2}{2} + \frac{V_3}{2} = 140 - 15 = 125 \text{ cm}^3 \text{ de oxigen} \qquad (3)$$

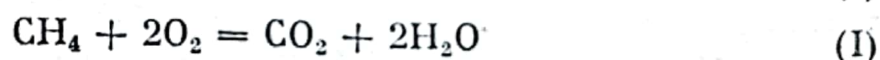
Din ecuaţiile de mai sus rezultă: $V_1 = 50$ cm³, $V_2 = V_3 = 25$ cm³.
Amestecul conţine 50% CH_4, 25% H_2 şi 25% CO.

13. Într-un eudiometru se introduc 120 cm³ O_2 şi 50 cm³ dintr-un gaz natural format din CH_4, C_3H_8 şi N_2. După producerea scînteii şi răcire, volumul se reduce la 69 cm³. Se introduce apoi o soluţie de KOH care după agitare reduce volumul la 14 cm³. Apoi o soluţie alcalină de pirogalol absoarbe 14 cm³ din gazul rămas. Se cere: a) compoziţia procentuală în volume şi masă a gazului natural; b) volumul de aer necesar pentru a arde complet 1 m³ de gaz natural. (Volumele sînt măsurate în condiţii normale, aerul conţine 21% O_2 în volume).

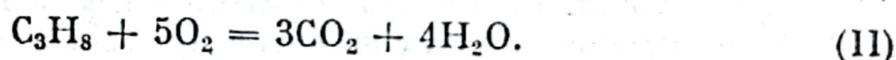
R. S. România 1974

R. Fie V_1 volumul CH_4, V_2 volumul C_3H_8 şi V_3 volumul N_2 din gazul natural:

$$V_1 + V_2 + V_3 = 50 \qquad (1)$$



$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O \qquad (I)$$



$$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O. \qquad (II)$$

La răcirea gazelor de ardere, apa se condensează şi mai rămîne un amestec format din CO_2, N_2 şi excesul de O_2:

$$V_1 + 3V_2 + (120 - 2V_1 - 5V_2) + V_3 = 69 \qquad (2)$$

Soluţia alcalină de pirogalol (pirogalatul de potasiu) absoarbe excesul de oxigen. Rezultă:

$$120 - 2V_1 - 5V_2 = 13 \qquad (3)$$

Din relaţiile (1), (2) şi (3) rezultă: $V_1 = 46$; $V_2 = 3$; $V_3 = 1$. În volume: $CH_4\% = \frac{46}{50} \cdot 100 = 92$; $C_3H_8\% = 6$; $N_2\% = 2$.

Masa a 50 cm³ gaz natural este:

$$m_T = V_1 \cdot \rho_1^\circ + V_2 \cdot \rho_2^\circ + V_3 \cdot \rho_3^\circ = V_1 \cdot \frac{M_1}{22{,}4} + V_2 \cdot \frac{M_2}{22{,}4} + V_3 \cdot \frac{M_3}{22{,}4} =$$

$$= \frac{1}{22{,}4}(V_1M_1 + V_2M_2 + V_3M_3) = \frac{\Sigma V_i M_i}{22{,}4} = \frac{896}{22{,}4} \text{ grame.}$$

Concentrația masică: $CH_4\% = \frac{V_1 \cdot \frac{M_1}{22,4}}{\frac{\Sigma V_i M_i}{22,4}} \cdot 100 = \frac{V_1 M_1}{\Sigma V_i M_i} \cdot 100 =$

$= 82,14$; $C_3H_8\% = \frac{V_2 M_2}{\Sigma V_i M_i} \cdot 100 = 14,73$; $N_2\% = \frac{V_3 M_3}{\Sigma V_i M_i} \cdot 100 = 3.12$;

b) 10,57 m^3 aer.

14. Se aprind 48 l amestec de propan și butan (măsurați la 20°C și 760 mm Hg) în 1 000 l de „aer" măsurat în aceleași condiții, îmbogățit în oxigen la 50% în volume. După condensarea vaporilor de apă, rămîn 1 792 l de gaz, măsurați la 20°C și 380 mm Hg. Să se determine compoziția % volumetrică a amestecului de propan-butan și a gazelor de ardere uscate (fără apă).

R. P. Ungară 1975

R. Amestecul de hidrocarburi conține V_1 l propan și V_2 l butan:

$$V_1 + V_2 = 48 \quad (1)$$

În aerul introdus pentru combustie sînt 500 l O_2 și 500 l N_2. Volumul gazelor uscate, la 20°C și 760 mm Hg este: $V = \frac{p_0 V_0}{p} = \frac{1\,792 \cdot 380}{760} =$ $= 896$ l, și ele sînt formate din

$$CO_2 + N_2 + \text{excesul de } O_2:$$

$$3V_1 + 4V_2 + 500 + 500 - (5V_1 + 6,5V_2) = 896,$$

adică

$$2V_1 + 2,5V_2 = 104 \quad (2)$$

Rezultă $V_1 = 32$ l; $V_2 = 12$ l

$$C_3H_8\% = \frac{32}{48} \cdot 100 = 66,66;\ C_4H_{10}\% = 33,33.$$

Compoziția gazelor uscate este:

$N_2\% = \frac{500}{896} \cdot 100 = 55,80$; $CO_2\% = \frac{3V_1 + 4V_2}{896} \cdot 100 = \frac{160}{896} \cdot 100 = 17,85$ și restul oxigen (26,35%).

15. Se aprind 3 l amestec format din CO, CO_2 și O_2 într-un volum stoichiometric de aer. După ardere și apoi răcire volumul total devine 3,3 l, iar după absorbția CO_2 volumul gazelor se reduce la 1,2 l. Care este compoziția volumetrică a amestecului inițial? (Volumele sînt măsurate în aceleași condiții).

R. P. Ungară 1970

R. Amestecul conține V_1 l CO, V_2 l CO_2 și V_3 l O_2:

$$V_1 + V_2 + V_3 = 3 \text{ l} \quad (1)$$

Pentru ardere se introduc V l aer, deci pentru arderea CO $\left(CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2\right)$ se consumă oxigenul din amestecul inițial (V_3) și din aerul introdus $\left(\frac{20}{100}\cdot V\right)$.

$$V_3 + \frac{20}{100}\cdot V = \frac{1}{2}V_1 \qquad (2)$$

Volumul total al gazelor de ardere ($CO_2 + N_2$) este :

$$V_1 + V_2 + \frac{80}{100}\cdot V = 3{,}3 \text{ l} \qquad (3)$$

După absorbția CO_2 mai rămîne doar N_2:

$$\frac{80}{100}V = 1{,}2 \text{ l} \qquad (4)$$

Din ecuațiile (1), ..., (4) se obține : $V_1 = 1{,}2$; $V_2 = 0{,}9$; $V_3 = 0{,}9$; $V = 1{,}5$.

Compoziția volumetrică a amestecului inițial este :

$$CO\% = \frac{V_1}{3}\cdot 100 = 40 \text{ ; } CO_2\% = \frac{V_3}{3}\cdot 100 = 30 \text{ ; } O_2\% = \frac{V_3}{3}\cdot 100 = 30.$$

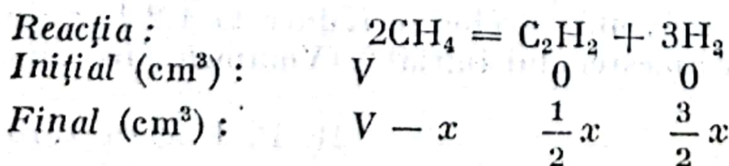
16. Într-o instalație de fabricare a acetilenei din metan prin procedeul cu arc electric, 20% din C_2H_2 rezultată se descompune în elemente. Pentru a stabili proporția în care CH_4 se transformă în C_2H_2, gazele formate se supun analizei. În acest scop 10 cm³ din aceste gaze se amestecă cu 90 cm³ de aer în exces și se supun combustiei. După condensarea apei rezultă 84,3 cm³ de gaze. Știind că toate volumele au fost măsurate în condiții de temperatură și presiune identice, să se calculeze :

a) compoziția procentuală în volume a amestecului de gaze rezultate din descompunerea metanului ;

b) procentele de metan transformate în acetilenă.

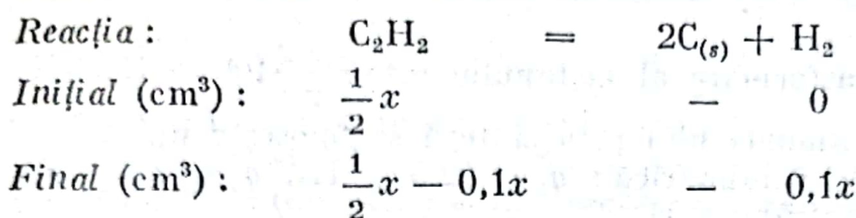
Olimpiadă 1975

R. Din V cm³ metan se transformă în acetilenă numai x cm³, rezultînd 10 cm³ amestec gazos.



Reacția :	$2CH_4$	$= C_2H_2$	$+ 3H_2$
Inițial (cm³) :	V	0	0
Final (cm³) :	$V - x$	$\frac{1}{2}x$	$\frac{3}{2}x$

Din acetilena obținută se descompune 20%, adică $\frac{20}{100}\cdot\frac{1}{2}x = 0{,}1\cdot x$ cm³.

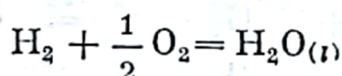


Reacția :	C_2H_2	$=$	$2C_{(s)} + H_2$
Inițial (cm^3) :	$\frac{1}{2}x$	—	0
Final (cm^3) :	$\frac{1}{2}x - 0{,}1x$	—	$0{,}1x$

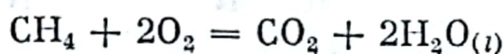
Amestecul final este format din CH_4 netransformat, C_2H_2 și H_2, ocupînd 10 cm^3 :

$$V - x + 0{,}4x + \frac{3}{2}x + 0{,}1x = V + x = 10 \qquad (1)$$

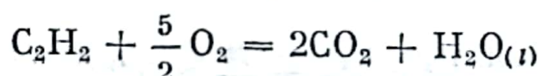
La combustie au loc reacțiile :



$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O_{(l)}$$
$$1{,}6x \quad 0{,}8x$$



$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O_{(l)}$$
$$V - x \quad 2(V - x) \quad V - x$$



$$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 = 2CO_2 + H_2O_{(l)}$$
$$0{,}4x \quad x \quad 0{,}8x$$

Se obțin :

$$V_{CO_2} = V - x + 0{,}8x = (V - 0{,}2x)\ cm^3\ CO_2$$

și se consumă :

$$V_{O_2} = 2(V - x) + x + 0{,}8x = (2V - 0{,}2x)\ cm^3\ O_2,$$

adică :

$$V_{aer} = \frac{100}{20}(2V - 0{,}2x) = (20V - 2x)\ cm^3.$$

Volumul amestecului gazos rezultat în urma combustiei (CO_2 + + excesul de aer + azotul din aerul consumat) este :

$$V_{CO_2} + 90 - V_{O_2 consumat} =$$
$$= V - 0{,}2x + 90 - (2V - 0{,}2x) = 84{,}3\ cm^3 \qquad (2)$$

Rezultă $V = 5{,}7$; $x = 4{,}3$.

$$CH_4\% = \frac{V - x}{10} \cdot 100 = 14{,}00\ ;\ C_2H_2\% = \frac{0{,}4x}{10} \cdot 100 = 17{,}20\ ;$$

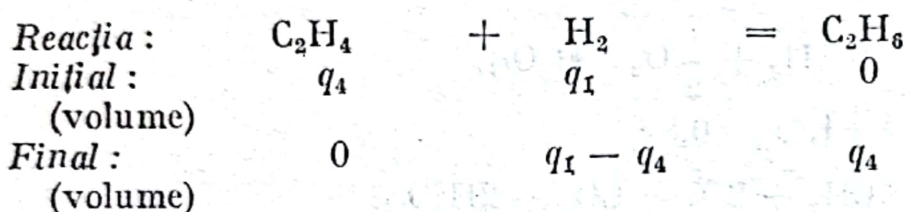
$$H_2\% = \frac{1{,}6x}{10} \cdot 100 = 68{,}80.$$

b) gradul de transformare al metanului este: $\frac{x}{V} \cdot 100 = 75{,}43\%$.

17. La obținerea amoniacului prin sinteză se folosește un gaz cu următoarea compoziție volumetrică: $q_1 = 72{,}5\%$ H_2, $q_2 = 22\%$ N_2, $q_3 = 4\%$ NH_3 și $q_4 = 1{,}5\%$ C_2H_4.

După reacția catalitică se obține un amestec ce conține $q = 30\%$ NH_3. Aflați randamentul reacției de formare a NH_3 și compoziția volumetrică a amestecului final.

R. Se pornește de la 100 volume amestec inițial. Concomitent cu reacția principală de formare a NH_3 are loc și hidrogenarea etenei la etan, reacție care se consideră că decurge total:

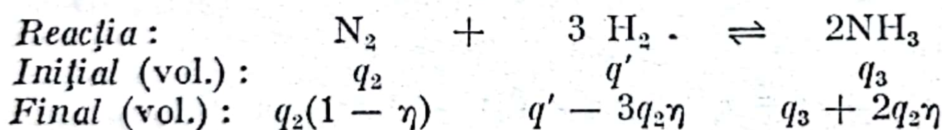


Reacția:	C_2H_4	+	H_2	=	C_2H_6
Inițial: (volume)	q_4		q_1		0
Final: (volume)	0		$q_1 - q_4$		q_4

Amestecul mai conține deci $q' = q_1 - q_4$ volume de hidrogen. Deoarece raportul

$$\frac{\text{vol. } H_2}{\text{vol. } N_2} = \frac{q'}{q_2} = \frac{71}{22} \cong 3{,}22$$

este mai mare decît raportul stoichiometric $H_2 : N_2 = 3 : 1$, rezultă că hidrogenul este în exces. Calculele se fac în funcție de volumul de azot q_2.



Reacția:	N_2	+	$3\,H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$
Inițial (vol.):	q_2		q'		q_3
Final (vol.):	$q_2(1 - \eta)$		$q' - 3q_2\eta$		$q_3 + 2q_2\eta$

Volumul amestecului final format din CH_4, H_2, N_2 și NH_3 este:

$$V_T = q_4 + q_1 - q_4 - 3q_2\eta + q_2(1 - \eta) + q_3 + 2q_2\eta = 100 - q_4 - 2q_2\eta$$

$$(q_1 + q_2 + q_3 + q_4 = 100)$$

$$NH_3\% = \frac{(q_3 + 2q_2\eta)}{V_T} \cdot 100 = q,$$

de unde:

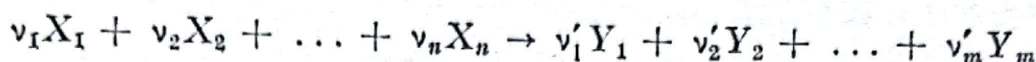
$$\eta = \frac{100(q - q_3) - qq_4}{2q_2(100 + q)} = 0{,}4466 \ (44{,}66\%).$$

Compoziția volumetrică a amestecului final va fi deci:

$$C_2H_6\% = \frac{q_4}{V_T} \cdot 100 = 1{,}9; \quad N_2\% = \frac{q_2(1 - \eta)}{V_T} \cdot 100 = 15{,}44;$$

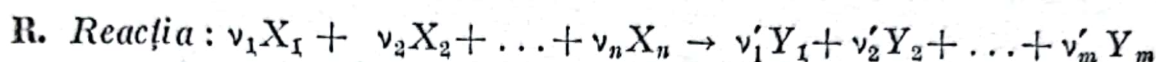
$$H_2\% = \frac{(q_1 - q_4 - 3q_2\eta)}{V_T} \cdot 100 = 52{,}66; \quad NH_3\% = 30.$$

18. Se consideră ecuația generală următoare:



$$\nu_1 X_1 + \nu_2 X_2 + \ldots + \nu_n X_n \rightarrow \nu_1' Y_1 + \nu_2' Y_2 + \ldots + \nu_m' Y_m$$

în care intră și se obțin numai substanțe gazoase. Se pornește de la un amestec inițial stoichiometric. Să se determine compoziția volumetrică și gravimetrică (de masă) a amestecului gazos format, cunoscînd gradul de transformare λ.



R. *Reacția*: $\nu_1 X_1 + \nu_2 X_2 + \ldots + \nu_n X_n \rightarrow \nu_1' Y_1 + \nu_2' Y_2 + \ldots + \nu_m' Y_m$

Inițial (moli): $\nu_1 \quad \nu_2 \quad \ldots \quad \nu_n \quad \nu_1' \quad \nu_2' \quad \ldots \quad \nu_m'$

Final (moli): $\nu_1(1-\lambda) \quad \nu_2(1-\lambda) \ldots \nu_n(1-\lambda) \quad \nu_1'\lambda \quad \nu_2'\lambda \quad \ldots \quad \nu_m'\lambda$

Total amestec de reacție (moli):

$$(1-\lambda)\sum_{i=1}^{n}\nu_i + \lambda\sum_{j=1}^{m}\nu_j' = \sum_{i=1}^{n}\nu_i + \lambda\left(\sum_{j=1}^{m}\nu_j' - \sum_{i=1}^{n}\nu_i\right) =$$

$$= \sum_{i=1}^{n}\nu_i + \lambda\cdot\Delta\nu = N_T$$

(în care $\Delta\nu = \sum_{j=1}^{m}\nu_j' - \sum_{i=1}^{n}\nu_i$, este variația stoichiometrică a numărului de moli).

Concentrația volumetrică a unei substanțe oarecare X_k intrată în reacție este:

$$X_k\% = \frac{\nu_k(1-\lambda)}{N_T}\cdot 100 = \frac{\nu_k(1-\lambda)}{\sum_{i=1}^{n}\nu_i + \lambda\Delta\nu}\cdot 100 \qquad (1)$$

iar a unui compus Y_k ce rezultă din reacție este:

$$Y_k\% = \frac{\nu_k'\cdot\lambda}{N_T}\cdot 100 = \frac{\nu_k'\cdot\lambda}{\sum_{i=1}^{n}\nu_i + \lambda\Delta\nu}\cdot 100 \qquad (2)$$

Conform legii conservării masei, masa amestecului final este egală cu masa amestecului inițial:

$$m_T = \sum_{i=1}^{n} m_i = \sum_{i=1}^{n}\nu_i M_i$$

(masa = nr. moli × masa moleculară)

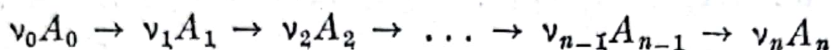
Compoziția de masă a amestecului de reacție este deci:

$$X_k\% = \frac{(1-\lambda)\nu_k M_k}{\sum_{i=1}^{n}\nu_i M_i}\cdot 100 \qquad (3)$$

şi respectiv :

$$Y_k\% = \frac{\lambda \nu_k' M_k'}{\sum\limits_{i=1}^{n} \nu_i M_i} \cdot 100 \qquad (4)$$

19. Se dau reacţiile consecutive următoare :



$$\nu_0 A_0 \to \nu_1 A_1 \to \nu_2 A_2 \to \ldots \to \nu_{n-1} A_{n-1} \to \nu_n A_n$$

a) cunoscînd că reacţiile decurg respectiv cu randamentele η_1, $\eta_2, \ldots, \eta_n$, să se determine randamentul global al transformării $\nu_0 A_0 \to \nu_n A_n$;

b) considerînd că toate transformările decurg în fază gazoasă în aceeaşi incintă, să se determine concentraţia volumetrică cu care se obţine în final substanţa A_n.

R. a) din ν_0 moli substanţă A_0 se obţin, cu randamentul η_1, $\nu_1\eta_1$ moli substanţă A_1. Această cantitate se transformă, cu randamentul η_2, în $\nu_2\eta_1\eta_2$ moli A_2 etc. În ultima transformare, din $\nu_{n-1}\eta_1 \cdot \eta_2 \ldots \eta_{n-1}$ moli A_{n-1} rezultă $\nu_n\eta_1\eta_2 \ldots \eta_n$ moli substanţă A_n. Dacă η_T este randamentul global, al reacţiei $\nu_0 A_0 \to \nu_n A_n$, din ν_0 moli A_0 se vor obţine $\nu_n\eta_T$ moli A_n. Există deci egalitatea :

$$\nu_n\eta_T = \nu_n\eta_1\eta_2 \ldots \eta_n,$$

de unde :

$$\eta_T = \eta_1\eta_2 \ldots \eta_n = \prod_{i=1}^{n} \eta_i$$

b) conform raţionamentului de mai sus, rămîn netransformaţi $\nu_0 - \nu_0\eta_1 = \nu_0(1 - \eta_1)$ moli A_0, $\nu_1\eta_1 - \nu_1\eta_1\eta_2 = \nu_1\eta_1(1 - \eta_2)$ moli A_1 ; din substanţa A_i nu se transformă deci $\nu_i\eta_1\eta_2 \ldots \eta_i(1 - \eta_{i+1})$ moli. Se obţin final $\nu_n \cdot \eta_1 \cdot \eta_2 \ldots \eta_n$ moli substanţă A_n.
Amestecul va conţine deci :

$$A_n\% = \frac{\nu_n\eta_1\eta_2 \ldots \eta_n}{\nu_0(1-\eta_1)+\nu_1\eta_1(1-\eta_2)+\ldots+\nu_{n-1}\eta_1\eta_2\ldots\eta_{n-1}(1-\eta_n)+\nu_n\eta_1\eta_2\ldots\eta_n} \cdot 100 =$$

$$= \frac{\prod\limits_{i=1}^{n} \eta_i}{\sum\limits_{i=0}^{n-1} [\nu_i(1-\eta_{i+1}) \prod\limits_{i=1}^{n-1} \eta_i] + \nu_n \prod\limits_{i=1}^{n} \eta_i} \cdot 100$$

4. Echilibrul chimic

4.1. Echilibrul chimic în sisteme omogene

Moduri de exprimare a constantelor de echilibru

Valoarea constantei de echilibru depinde de unitățile în care se exprimă concentrațiile:

K_c — concentrațiile se exprimă în moli/l;

K_x — se folosesc fracțiile molare ale compușilor respectivi $\left(\text{fracția molară} = \dfrac{\text{nr. moli de substanță}}{\text{nr. total de moli amestec}}\right)$;

K_p — se folosesc presiunile parțiale de echilibru ale gazelor.

Exercițiul 1. Să se stabilească relațiile care există între K_c, K_x și K_p.

R. Ecuația reacției, ce decurge în stare gazoasă, este:



$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

La echilibru, există n_A moli substanță A, n_B moli B, n_C moli C și n_D moli D, volumul amestecului fiind V. Pentru fiecare component i al amestecului se poate scrie ecuația de stare:

$$p_iV = n_iRT, \qquad p_i = \frac{n_i}{V}RT = c_iRT$$

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{(c_CRT)^c\,(c_DRT)^d}{(c_ART)^a\,(c_BRT)^b} = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b}(RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c(RT)^{\Delta\nu} \qquad (1)$$

unde $\Delta\nu = (c + d) - (a + b)$ este variația stoichiometrică a numărului de moli.

Conform legii amestecurilor de gaze există relația $p_i = x_iP$:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{(x_CP)^c\,(x_DP)^d}{(x_AP)^a\,(x_BP)^b} = K_xP^{\Delta\nu} \qquad (2)$$

Din (1) și (2) se obține:

$$K_c = K_x\left(\frac{P}{RT}\right)^{\Delta\nu} = K_p\left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta\nu}$$

(pentru $\Delta\nu = 0$ rezultă $K_c = K_x = K_p$).

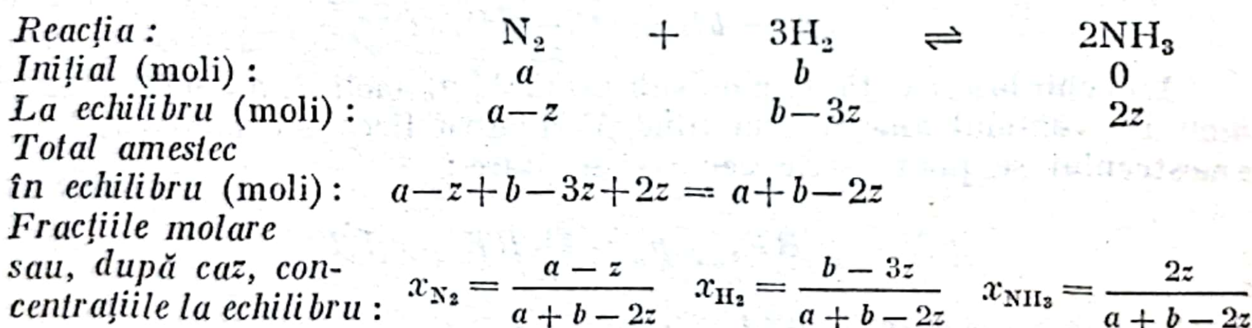
Exercițiul 2. La sinteza amoniacului : $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ se folosește un amestec compus din a moli H_2 și b moli N_2. După trecerea peste catalizator, se obține un amestec de reacție ce conține c moli NH_3. Să se determine constanta de echilibru K_x a reacției.

R. Reacțiile de echilibru sînt reacții care nu decurg complet. Prin urmare, se consideră că în cursul procesului se transformă numai z moli N_2. Conform stoichiometriei reacției, se deduce imediat că se transformă concomitent $3z$ moli H_2, cu formarea a $2z$ moli NH_3. Amestecul de echilibru va fi format din $2z$ moli NH_3 și din azotul și hidrogenul neconsumat : $(a-z)$ moli N_2 și $(b-3z)$ moli H_2. Amestecul este format deci în total din : $2z + a - z + b - 3z = a + b - 2z$ moli. Necunoscuta z se determină din egalitatea $2z = c$; $z = \frac{c}{2}$. Fracțiile molare la echilibru sînt :

$$x_{N_2} = \frac{a-z}{a+b-2z} = \frac{2a-c}{2(a+b-c)}; \quad x_{H_2} = \frac{b-3z}{a+b-2z}; \quad x_{NH_3} = \frac{c}{a+b-c}$$

$$K_x = \frac{x_{NH_3}}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^2} = \frac{16c^2(a+b-c)^2}{(2a-c)(2b-c)^3}.$$

Pe viitor, la tratarea problemelor privind echilibrul chimic (sau, în general, pentru reacții incomplete) se va folosi schema de mai jos, exemplificată pentru problema precedentă :



Reacția :	N_2	+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$
Inițial (moli) :	a		b		0
La echilibru (moli) :	$a-z$		$b-3z$		$2z$
Total amestec în echilibru (moli) :	$a-z+b-3z+2z = a+b-2z$				
Fracțiile molare sau, după caz, concentrațiile la echilibru :	$x_{N_2} = \frac{a-z}{a+b-2z}$		$x_{H_2} = \frac{b-3z}{a+b-2z}$		$x_{NH_3} = \frac{2z}{a+b-2z}$

$$K_x = \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} \cdot x_{H_2}^3} = \frac{\left(\frac{a-z}{a+b-2z}\right)}{\left(\frac{a-z}{a+b-2z}\right)\left(\frac{b-3z}{a+b-2z}\right)^3} = \frac{16c^2(a+b-c)^2}{(2a-c)(2b-c)^3}$$

$\left(\text{după înlocuirea } z = \frac{c}{2}\right).$

1. Cu ce randament are loc sinteza amoniacului într-un reactor catalitic, dacă dintr-un amestec corect de azot și hidrogen cu volumul de 400 l, se obține un amestec de gaze cu volumul de 300 l ?

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1972

R. Amestecul inițial fiind stoichiometric, rzeultă că este format din 1 parte N_2 (100 l) și 3 părți H_2 (300 l)

Reacția :	N_2	+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$
Inițial (l) :	100		300		0
La echilibru (l) :	$100-V$		$300-3V$		$2V$
Total amestec în edhilibru (l) :	$100-V+300-3V+2V = 400-2V = 300$				

Rezultă $V = 50$; $\eta = \frac{V}{100} \cdot 100 = 50\%$.

2. La sinteza amoniacului se folosește un amestec ce conține în volume 40% N_2 și 60% H_2. Gradul de transformare al azotului fiind 10%, se cere compoziția amestecului gazos după terminarea reacției.

R. P. Ungară 1970

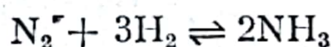
R. *Reacția :*	N_2	+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$
Inițial (l) :	40		60		0
La echilibru (l) :	$40-V$		$60-3V$		$2V$
Total amestec în echilibru (l) :	$100-2V$				

$$\eta = \frac{V}{40} \cdot 100 = 10 ; \quad V = 4.$$

$$NH_3\% = \frac{2V}{100-2V} \cdot 100 = \frac{8}{92} \cdot 100 = 8{,}69 ;$$

$$N_2\% = \frac{40-V}{100-2V} \cdot 100 = 39{,}13 ; \qquad H_2\% = \frac{60-3V}{100-2V} \cdot 100 = 52{,}17$$

3. Stabiliți compoziția în volume a amestecului în echilibru obținut la sinteza amoniacului, dacă N_2 și H_2 au fost amestecați inițial în raportul volumic 1 : 3. Constanta de echilibru a reacției



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

este $K_c = 5{,}51 \cdot 10^{-2}$ $mol^2 \cdot l^{-2}$. La 500°C presiunea în vasul de reacție este $p = 30$ atm. Constanta universală a gazelor este $R = 0{,}0824$ $l \cdot atm/mol \cdot K$.

R. D. Germană 1976

R. *Reacția :*	N_2	+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$
Inițial (moli) :	1		3		0
La echilibru (moli) :	$1-\lambda$		$3-3\lambda$		2λ
Total amestec în echilibru (moli) :	$4-2\lambda$				
Fracții molare la echilibru :	$\frac{1-\lambda}{4-2\lambda}$		$\frac{3-3\lambda}{4-2\lambda}$		$\frac{2\lambda}{4-2\lambda}$

$$K_x = \frac{x^2_{NH_3}}{x_{N_2}\cdot x^3_{H_2}} = \frac{\left(\frac{2\lambda}{4-2\lambda}\right)^2}{\frac{1-\lambda}{4-2\lambda}\cdot\left(\frac{3-3\lambda}{4-2\lambda}\right)^3} = \frac{16\lambda^2(2-\lambda)^2}{27(1-\lambda)^4} = K_c\left(\frac{p}{RT}\right)^2$$

de unde :

$$\frac{\lambda(2-\lambda)}{(1-\lambda)^2} = \sqrt{\frac{27}{16}K_c}\cdot\left(\frac{p}{RT}\right)$$

Se obține ecuația :

$$0{,}2859\lambda^2 - 2{,}2872\lambda + 0{,}1436 = 0\ ;\ \lambda = 0{,}0648.$$

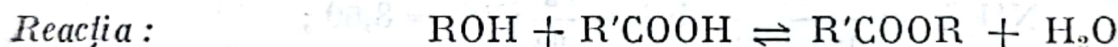
Amestecul de echilibru conține deci :

$$NH_3\% = \frac{2\lambda}{4-2\lambda}\cdot 100 = 3{,}34\ ; \qquad H_2\% = \frac{3-3\lambda}{4-2\lambda}\cdot 100 = 72{,}48\ ;$$

$$N_2\% = \frac{1-\lambda}{4-2\lambda}\cdot 100 = 24{,}16.$$

4. Într-o reacție de esterificare se folosesc a moli alcool, b moli acid carboxilic și n moli de apă. Să se determine expresia constantei de echilibru.

R. Fie V volumul amestecului în echilibru.



Reacția :	ROH +	R'COOH ⇌	R'COOR +	H_2O
Inițial (moli/l) :	$\frac{a}{V}$	$\frac{b}{V}$	0	n
La echilibru (moli/l) :	$\frac{a-z}{V}$	$\frac{b-z}{V}$	$\frac{z}{V}$	$\frac{n+z}{V}$

$$\text{Cum } \Delta\nu = 0,\ K_x = K_c = \frac{[\text{ester}]\cdot[\text{apă}]}{[\text{alcool}]\cdot[\text{acid}]} = \frac{z(n+z)}{(a-z)(b-z)}.$$

5. Pentru prepararea acetatului de etil se folosește un amestec care inițial conține la 1 mol de acid acetic, 0,5 moli alcool etilic. Să se calculeze procentul de alcool transformat în ester după stabilirea echilibrului, cunoscînd constanta de echilibru $K = 4$.

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1976

R. Se folosește rezultatul problemei precedente, pentru $a = 0{,}5$; $b = 1$; $n = 0$; $K = 4$.
Rezultă :

$$K = \frac{z^2}{(0{,}5-z)(1-z)}$$

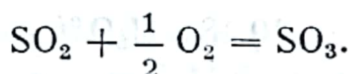
De unde :

$$3z^2 - 6z + 2 = 0.$$

Are sens numai valoarea $z = 1 - \frac{\sqrt{3}}{3} = 0{,}4226$. Gradul de transformare al alcoolului este :

$$\frac{z}{0{,}5} \cdot 100 = 84{,}52\%$$

6. Un amestec format din 20% SO_2 şi 80% O_2 în volume, se încălzeşte în prezenţa unui catalizator, la temperatură ridicată. În sistem se stabileşte un echilibru în care 80% din oxidul intrat în reacţie se transformă în SO_3. Determinaţi valoarea constantei de echilibru K_x a reacţiei :



$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3.$$

R. P. Bulgaria 1973

R. Oxigenul fiind evident în exces, calculele se fac funcţie de volumul de SO_2. $K_x = 4{,}52$.

7. Se conduce un gaz ce conţine, în volume, 18,2% SO_2, 21,5% O_2 şi 3% N_2 într-un reactor catalitic (la 1,01 atm şi 450°C). Să se calculeze cîte procente de SO_2 se transformă în SO_3 dacă gazul care iese din reactor conţine 15,8% SO_2, în volume.

R. P. Ungară 1975

R. Se porneşte de la 100 l amestec iniţial, iar calculele se fac funcţie de volumul SO_2. Se obţine :

$$SO_3\% = \frac{18{,}2\eta}{100 - 9{,}1\eta} \cdot 100 = 15{,}8$$

de unde

$$\eta = 0{,}8045\ (80{,}45\%).$$

8. Monoxidul de carbon intră în reacţie cu vapori de apă în raport de 1 volum CO la 1,5 volume H_2O. Care va fi compoziţia procentuală volumetrică şi masică a amestecului de gaze după ce se restabileşte echilibrul, în cazul în care randamentul de transformare a CO în CO_2 este 80% ?

Olimpiada Internaţională de Chimie 1970

R. Raportul volumic CO : H_2O este egal cu raportul molar CO : H_2O.

Reacţia :	CO	+	$H_2O_{(g)}$	$\xrightarrow{\eta = 0.8}$	CO_2	+	H_2
Iniţial (moli) :	1		1,5		0		0
La echilibru (moli) :	$1-\eta$		$1{,}5-\eta$		η		η
Total amestec în echilibru (moli) :	2,5						

Compoziţia volumetrică a amestecului este :

$$CO_2\% = H_2\% = \frac{\eta}{2,5}\cdot 100 = \frac{0,8}{2,5}\cdot 100 = 32$$

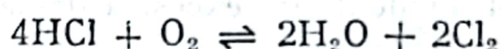
$$CO\% = \frac{1-\eta}{2,5}\cdot 100 = 8\ ;\quad H_2O\% = \frac{1,5-\eta}{2,5}\cdot 100 = 28$$

Masa totală a amestecului gazos, egală cu masa iniţială a CO şi H_2O este : $28\cdot 1 + 18\cdot 1,5 = 55$ g. Deci compoziţia masică este :

$$CO_2\% = \frac{44\eta}{55}\cdot 100 = 64,00\ ;\quad H_2\% = \frac{2\eta}{55}\cdot 100 = 2,90\ ;$$

$$CO\% = \frac{28(1-\eta)}{55}\cdot 100 = 10,18\ ;\quad H_2O\% = \frac{18(1,5-\eta)}{55}\cdot 100 = 22,90.$$

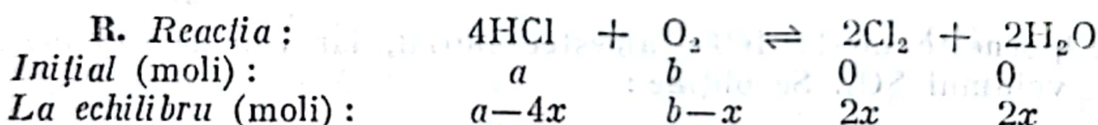
9. La 1 000 K, valoarea constantei de echilibru a reacţiei :



$$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2$$

este $K_c = 5,74$ (moli/l)$^{-1}$. În ce raport molar trebuie amestecate HCl şi O_2 pentru ca toate substanţele să aibă aceeaşi concentraţie în starea de echilibru ? Care va fi presiunea totală la echilibru ?

R. P. Ungară 1975



R. *Reacţia* :	$4HCl$	+ O_2	$\rightleftharpoons$ $2Cl_2$	+ $2H_2O$
Iniţial (moli) :	a	b	0	0
La echilibru (moli) :	$a-4x$	$b-x$	$2x$	$2x$

Din egalitatea concentraţiilor :

$$[HCl] = [O_2] = [Cl_2] = [H_2O] \qquad (1)$$

rezultă relaţiile

$$\frac{a-4x}{V} = \frac{b-x}{V} = \frac{2x}{V}$$

(V fiind volumul total al amestecului gazos în echilibru).
De unde :

$$a : b = 6x : 3x = 2 : 1.$$

Ţinînd seama de relaţia (1), constanta de echilibru a reacţiei se scrie :

$$K_c = \frac{[Cl_2]^2\cdot[H_2O]}{[HCl]^4\cdot[O_2]},\ \text{de unde}\ [O_2] = \frac{1}{K_c}\ \text{(moli/l)}$$

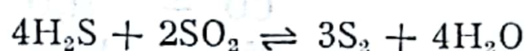
Din egalitatea concentrațiilor (1), rezultă egalitatea presiunilor parțiale $\left(p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT\right.$, de exemplu $\left.p_{O_2} = [O_2]RT\right)$:

$$p_{O_2} = p_{HCl} = p_{Cl_2} = p_{H_2O}$$

Presiunea totală are deci valoarea:

$$P = p_{O_2} + p_{HCl} + p_{Cl_2} + p_{H_2O} = 4p_{O_2} = 4[O_2]RT = \frac{4RT}{K_c} = 57{,}1 \text{ atm.}$$

10. Se dă reacția de echilibru în fază gazoasă



$$4H_2S + 2SO_2 \rightleftharpoons 3S_2 + 4H_2O$$

La 800°C, constanta de echilibru a procesului este $K_c = 2{,}6$ moli/l. Prin încălzirea la 800°C a 1 mol H_2S cu 1 mol SO_2, într-o autoclavă închisă, se oxidează 90% din H_2S. Să se calculeze volumul autoclavei și compoziția volumetrică a amestecului în echilibru.

R. P. Ungară 1975

R. *Reacția*:



$$4H_2S + 2SO_2 \rightleftharpoons 3S_2 + 4H_2S$$

Inițial (moli)	1	1	0	0
La echilibru (moli):	$1-\lambda$	$1-0{,}5\lambda$	$\frac{3}{4}\lambda$	λ

Total amestec în echilibru (moli): $2+0{,}25\lambda$

Concentrațiile la echilibru sînt (moli/l):

$$[S_2] = \frac{0{,}75\lambda}{V};\ [H_2O] = \frac{\lambda}{V};\ [H_2S] = \frac{1-\lambda}{V};\ [SO_2] = \frac{1-0{,}5\lambda}{V}.$$

(V este volumul în litri al autoclavei, iar λ este gradul de transformare)

$$K = \frac{[S_2]^3[H_2O]^4}{[H_2S]^4[SO_2]^2} = \frac{\left(\frac{0{,}75}{V}\right)^3\left(\frac{\lambda}{V}\right)^4}{\left(\frac{1-\lambda}{V}\right)^4\left(\frac{1-0{,}5\lambda}{V}\right)^2} = \frac{1}{V}\cdot\frac{0{,}75^3\cdot\lambda^7}{(1-\lambda)^4(1-0{,}5\lambda)^2} = 2{,}6$$

Prin înlocuire numerică $\lambda = 0{,}9$ se obține: $V = 2\,565{,}5$ l.

Compoziția volumetrică a amestecului în echilibru, egală cu cea molară este:

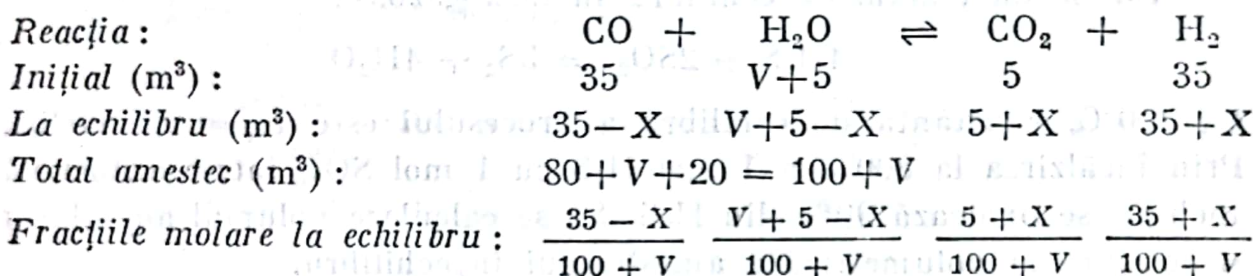
$$H_2S\% = \frac{1-\lambda}{2+0{,}25\lambda}\cdot 100 = 4{,}49;\quad SO_2\% = \frac{1-0{,}5\lambda}{2+0{,}25\lambda}\cdot 100 = 24{,}71$$

$$S_2\% = \frac{0{,}75\lambda}{2+0{,}25\lambda}\cdot 100 = 30{,}33;\quad H_2O\% = \frac{\lambda}{2+0{,}25\lambda}\cdot 100 = 40{,}45.$$

11. Conversia CO la CO_2 se poate realiza în prezenţa vaporilor de apă la temperatura $t = 550°C$ şi presiunea $p = 10^5$ N/m². În aceste condiţii constanta de echilibru a reacţiei este $K = 5$. Să se calculeze cîţi kmoli de apă sînt necesari la 100 m³ dintr-un amestec gazos care conţine în volume 35% CO, 5% CO_2, 35% H_2, 20% N_2 şi 5% H_2O pentru ca după conversie gazul uscat să conţină 3% CO în volume.

Probă de selecţie pentru O.I.Ch. 1978

R. La 100 m³ amestec trebuie să se adauge V m³ apă.



Reacţia:	CO +	H_2O	⇌	CO_2 +	H_2
Iniţial (m³):	35	$V+5$		5	35
La echilibru (m³):	$35-X$	$V+5-X$		$5+X$	$35+X$
Total amestec (m³):	$80+V+20 = 100+V$				
Fracţiile molare la echilibru:	$\frac{35-X}{100+V}$	$\frac{V+5-X}{100+V}$		$\frac{5+X}{100+V}$	$\frac{35+X}{100+V}$

$$K = \frac{[CO_2]\cdot[H_2]}{[CO]\cdot[H_2O]} = \frac{(5+X)(35+X)}{(35-X)(V+5-X)} = 5 \quad (\Delta\nu = 0) \qquad (1)$$

După condensarea vaporilor de apă, gazele uscate rămase ($CO + CO_2 + H_2 + N_2$) au volumul (la 550°C şi 10^5 N/m²) de:

$$35-X+5+X+35+X+20 = (95+X) \text{ m}^3$$

şi conţin:

$$CO\% = \frac{35-X}{95+X}\cdot 100 = 3 \qquad (2)$$

Din (1) şi (2) se obţine $X = 31{,}21$; $V = 152{,}72$. Deci la 100 m³ amestec trebuie să se adauge:

$$n = \frac{pV}{RT} = 2{,}233 \text{ kmoli } H_2O.$$

Echilibre de disociere. Un caz particular de echilibru chimic este acela prin care o substanţă se descompune reversibil în molecule mai simple, proces numit *disociere*. O măsură a disocierii este gradul de disociere, definit prin relaţia:

$$\alpha = \frac{\text{nr. moli substanţă disociată}}{\text{nr. moli iniţiali de substanţă}}$$

Gradul de disociere variază deci de la zero (molecula nedisociată) a 1 (disociere completă). Uneori se exprimă în procente, 100α.

12. Încălzit la 2 500°C, hidrogenul molecular se descompune în atomi în proporție de 3%. Prin ridicarea temperaturii la 3 500°C, 28% din molecule trec în atomi liberi. Care este raportul dintre numărul de atomi-gram de hidrogen atomic la cele două temperaturi?

Olimpiadă 1973

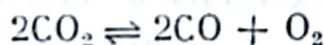
R. Inițial sînt n moli de H_2, din care vor disocia numai x:

Reacția:	H_2 $\rightleftharpoons$	$2H$
Inițial (moli):	n	0
La echilibru (moli):	$n-x$	$2x$

Gradul de disociere la o temperatură oarecare va fi dat de raportul: $\alpha = \frac{x}{n}$. Pentru temperatura $t_1 = 2\,500°C$ rezultă $\alpha_1 = \frac{x_1}{n} = 0{,}03$, iar pentru temperatura $t_2 = 3\,500°C$, $\alpha_2 = \frac{x_2}{n} = 0{,}28$. Raportul cerut este:

$$r = \frac{2x_2}{2x_1} = \frac{n\alpha_2}{n\alpha_1} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{0{,}28}{0{,}03} = 9{,}33.$$

13. Dioxidul de carbon disociază la temperaturi ridicate după ecuația:



$$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$$

Gradul de disociere termică la 1 954°C și 1 atm fiind $\alpha = 13{,}2\%$, să se calculeze compoziția amestecului în echilibru, în procente de volum și de masă.

R. P. Ungară 1970

R. *Reacția*:	$2CO_2$ $\overset{\alpha}{\rightleftharpoons}$	$2CO$ +	O_2
Inițial (moli):	2	0	0
La echilibru (moli):	$2(1-\alpha)$	2α	α
Total amestec în echilibru (moli):	$2+\alpha = 2{,}132$		

Compoziția în volume este:

$$CO_2\% = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}\cdot 100 = 81{,}42;$$

$$CO\% = \frac{2\alpha}{2+\alpha}\cdot 100 = 12{,}38; \quad O_2\% = \frac{\alpha}{2+\alpha}\cdot 100 = 6{,}19.$$

Masa amestecului în echilibru este egală cu masa inițială de CO_2: $2\cdot 44 = 88$ g. Compoziția de masă este deci:

$$CO_2\% = \frac{2(1-\alpha)44}{88}\cdot 100 = 86{,}8; \quad CO\% = \frac{2\alpha\cdot 28}{88} = 8{,}4; \quad O_2\% = \frac{\alpha\cdot 32}{88} = 4{,}8.$$

14. Să se calculeze gradul de disociație termică a iodului molecular:



$$I_2 \rightleftharpoons 2I$$

la 1 300 K și presiune normală, dacă masa moleculară medie a gazului în aceste condiții este 212.

R. P. Bulgaria 1973

R. *Reacția*: $I_2 \rightleftharpoons 2I$

Inițial (moli): 1 $\quad$ 0

La echilibru (moli): $1-\alpha$ $\quad$ 2α

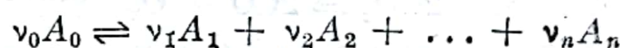
Total amestec în echilibru (moli): $1+\alpha$

Fracții molare la echilibru: $x_{I_2} = \dfrac{1-\alpha}{1+\alpha}$; $\qquad x_I = \dfrac{2\alpha}{1+\alpha}$.

$$\overline{M}_e = x_{I_2}M_{I_2} + x_I M_I = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot 254 + \frac{2\alpha}{1+\alpha}\cdot 127 = \frac{254}{1+\alpha} = 212$$

$$\alpha = \frac{254 - \overline{M}_e}{\overline{M}_e} = 0{,}2075\ (20{,}75\%).$$

Observație. Pentru reacția generală de disociere



$$\nu_0 A_0 \rightleftharpoons \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_n A_n$$

relația între masa moleculară medie $\overline{M}_e$ a gazului de echilibru și gradul de disociere α este:

$$\overline{M}_e = \frac{\nu_0 M_{A_0}}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu},$$

de unde

$$\alpha = \frac{\nu_0(M_{A_0} - \overline{M}_e)}{\Delta\nu\cdot\overline{M}_e}$$

(vezi problema 4.1–17).

15. O fiolă cu $m = 5\cdot10^{-3}$ kg de substanță A_2B_2, avînd masa moleculară $M = 100$ kg/kmol, se introduce într-un vas cu capacitatea de $V = 4\cdot10^{-3}$ m³. Aerul din vas este evacuat și fiola spartă. La temperatura $T = 310$ K, A_2B_2 s-a evaporat complet și disociază astfel: $A_2B_2 \rightleftharpoons 2AB$, iar presiunea în vas devine $p = 5\cdot10^4$ N/m².

a) Să se calculeze gradul de disociație termică a substanței A_2B_2;

b) Să se determine valoarea constantei de echilibru a reacției, exprimată în kmoli/m³ ($R = 8\,314$ J·kmol⁻¹·K⁻¹).

R. P. Bulgaria 1973

R. Fiola conține $n = \frac{m}{M} = 5 \cdot 10^{-5}$ kmoli de substanță A_2B_2.

a) *Reacția:*	A_2B_2	$\rightleftharpoons$ $2AB$
Inițial (kmoli):	n	0
La echilibru (kmoli):	$n(1-\alpha)$	$2n\alpha$
Total amestec în echilibru (kmoli):	$n(1+\alpha)$	
Concentrații la echilibru (kmoli/m³):	$\frac{n(1-\alpha)}{V}$	$\frac{2n\alpha}{V}$

Ecuația de stare pentru cei $n(1+\alpha)$ kmoli de amestec gazos în echilibru este: $pV = n(1+\alpha)RT$, de unde:

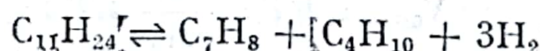
$$\alpha = \frac{pV}{nRT} - 1 = 0{,}5519 \ (55{,}19\%).$$

b) $K_c = \frac{[AB]^2}{[A_2B_2]} = \frac{4n\alpha^2}{V(1-\alpha)} = 3{,}398$ kmoli/m³.

16. Într-un cilindru metalic prevăzut cu piston se găsesc $V_0 = 0{,}910$ l hidrogen molecular în condiții normale. Se încălzește cilindrul sub presiune constantă la temperatura $t = 3\,000°C$, pînă la stabilirea echilibrului corespunzător acestei temperaturi. Volumul ocupat de gaz devine $V = 12{,}516$ l. Să se determine gradul de disociere al hidrogenului molecular la temperatura de 3 000°C. (Se neglijează dilatația vasului).

R. $\alpha = \frac{pV}{nRT} - 1 = 0{,}1506 \ (15{,}06\%)$.

17. Undecanul $C_{11}H_{24}$ se descompune prin încălzire conform procesului de echilibru în fază gazoasă următor:



$$C_{11}H_{24} \rightleftharpoons C_7H_8 + C_4H_{10} + 3H_2$$

Care este gradul de descompunere al undecanului cînd fracția molară a hidrogenului este 3/4 din fracția molară a undecanului nedescompus? Care este valoarea constantei de echilibru K_c, dacă concentrația totală a substanțelor la echilibru este 2,81 moli/l?

R. P. Ungară 1975

R. *Reacția:*	$C_{11}H_{24}$	$\rightleftharpoons C_7H_8$	$+ C_4H_{10}$	$+ 3H_2$
Inițial (moli):	n	0	0	0
La echilibru (moli):	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha$	$3n\alpha$
Total amestec în echilibru (moli):	$n(1+4\alpha)$			
Fracții molare la echilibru:	$\frac{1-\alpha}{1+4\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+4\alpha}$	$\frac{\alpha}{1+4\alpha}$	$\frac{3\alpha}{1+4\alpha}$

$$x_{H_2} = \frac{3}{4}\, x_{C_{11}H_{24}} \Rightarrow \frac{3\alpha}{1+4\alpha} = \frac{3}{4}\cdot\frac{1-\alpha}{1+4\alpha};\ \alpha = 0{,}20\ (20\,\%)$$

Dacă V este volumul total, concentrația totală a substanțelor la echilibru este (moli/l):

$$\frac{n(1+4\alpha)}{V} = 2{,}81$$

de unde

$$\frac{n}{V} = \frac{2{,}81}{1{,}8} = 1{,}56$$

$$K_c = \frac{[C_7H_8][C_4H_{10}][H_2]^3}{[C_{11}H_{24}]} = \frac{\frac{n\alpha}{V}\cdot\frac{n\alpha}{V}\cdot\left(\frac{3n\alpha}{V}\right)^3}{\frac{n(1-\alpha)}{V}} = \frac{27\alpha^5}{1-\alpha}\left(\frac{n}{V}\right)^4 =$$

$$= 6{,}39\cdot 10^{-2}\ (\text{moli/l})^4$$

18. Să se stabilească o formulă generală pentru determinarea gradului de disociere termică α a substanțelor gazoase pe baza densității gazului inițial ρ_i și a amestecului de echilibru ρ_e. Să se calculeze cu formula stabilită gradul de disociație termică a vaporilor de H_2SO_4 în SO_3 și H_2O, dacă densitatea amestecului format la echilibru este 35 în raport cu hidrogenul. Temperatura și presiunea se consideră contante.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Se descompun ν_0 moli substanță gazoasă inițială A_0. Ecuația de stare pentru gazul inițial este:

$$pV_0 = \nu_0 RT = \frac{m}{M_{A_0}} RT \qquad (1)$$

de unde:

$$\rho_i = \frac{p\cdot M_{A_0}}{RT} \qquad (1')$$

La presiune și temperatură constantă se va stabili echilibrul:

	ν_0A_0	$\rightleftharpoons \nu_1A_1$	$+\ \nu_2A_2$	$+\ \ldots$	$+\ \nu_nA_n$
Inițial (moli):	ν_0	0	0	...	0
La echilibru (moli):	$\nu_0(1-\alpha)$	$\nu_1\alpha_1$	$\nu_2\alpha_2$	...	$\nu_n\alpha_n$
Total amestec în echilibru (moli):	$\nu_0 + \alpha\Delta\nu$				
Fracții molare la echilibru (x_{A_i}):	$\frac{\nu_0(1-\alpha)}{\nu_0+\alpha\Delta\nu}$	$\frac{\nu_1\cdot\alpha_1}{\nu_0+\alpha\Delta\nu}$	$\frac{\nu_2\cdot\alpha_2}{\nu_0+\alpha\Delta\nu}$	...	$\frac{\nu_n\cdot\alpha_n}{\nu_0+\alpha\Delta\nu}$

Ecuaţia de stare a amestecului în echilibru este :

$$pV = (\nu_0 + \alpha\Delta\nu)RT \tag{2}$$

de unde :

$$\rho_e = \frac{p}{RT}\overline{M}_e = \frac{p}{RT}(x_{A_0}M_{A_0} + x_{A_1}M_{A_1} + x_{A_2}M_{A_2} + \ldots + x_{A_n}M_{A_n}) =$$

$$= \frac{p}{RT}\left[\frac{\nu_0(1-\alpha)}{\nu_0+\alpha\Delta\nu}\cdot M_{A_0} + \frac{\nu_1\alpha_1}{\nu_0+\alpha\Delta\nu}\cdot M_{A_1} + \frac{\nu_2\alpha_2}{\nu_0+\alpha\Delta\nu}\cdot M_{A_2} + \ldots\right.$$

$$\left.\ldots + \frac{\nu_n\alpha_n}{\nu_0+\alpha\Delta\nu}\cdot M_{A_n}\right] = \frac{p}{RT}\cdot\frac{1}{\nu_0+\alpha\Delta\nu}\cdot[\nu_0 M_{A_0} +$$

$$+ \alpha(\nu_1 M_{A_1} + \nu_2 M_{A_2} + \ldots + \nu_n M_{A_n} - \nu_0 M_{A_0})] = \frac{p}{RT}\cdot\frac{\nu_0\cdot M_{A_0}}{\nu_0+\alpha\Delta\nu} \tag{2'}$$

(deoarece $\nu_0 M_{A_0} = \nu_1 M_{A_1} + \nu_2 M_{A_2} + \ldots + \nu_n M_{A_n} = m =$ const., conform legii conservării masei).
Din (1′) şi (2′) rezultă :

$$\alpha = \frac{\nu_0(\rho_i - \rho_e)}{\rho_e\cdot\Delta\nu} \tag{3}$$

Particularizînd relaţia (3) pentru procesul de disociere termică a H_2SO_4 :



$$H_2SO_{4(g)} \rightleftharpoons SO_{3(g)} + H_2O_{(g)}$$

se obţine :

$$\alpha = \frac{1(49-35)}{35.\cdot 1} = 0{,}40\ (40\%)$$

$$\left(\rho_i = \frac{M_{H_2SO_4}}{M_{H_2}} = \frac{98}{2} = 49;\ \rho_e = 35;\ \nu_0 = 1,\ \nu_1 = 1,\ \nu_2 = 1,\ \Delta\nu = 1\right).$$

19. O substanţă în stare gazoasă, prin încălzire într-un vas închis, se descompune ireversibil în produse gazoase. Să se calculeze ce parte din substanţă se descompune pînă în momentul în care presiunea totală din sistem atinge valoarea de $p = 15\cdot10^4$ N/m², dacă :

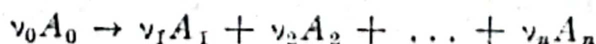
— presiunea iniţială a fost $p_0 = 5\cdot10^4$ N/m² ;

— presiunea finală, la sfîrşitul disocierii totale, este $p_f = 22{,}5\cdot10^4$ N/m² (toate procesele sînt măsurate la aceeaşi temperatură).

R. P. Bulgaria 1973

R. Considerăm că în vasul de volum V sînt iniţial ν_0 moli de substanţă. Ecuaţia de stare este deci :

$$p_0V = \nu_0RT \tag{1}$$



$$\nu_0A_0 \rightarrow \nu_1A_1 + \nu_2A_2 + \ldots + \nu_nA_n$$

La momentul intermediar, la care presiunea este p, se descompune numai fracţiunea α din moleculele substanţei A_0 :

$$pV = (\nu_0 + \alpha\Delta\nu)RT \qquad (2)$$

La sfîrşitul procesului, disocierea este totală ($\alpha = 1$) şi amestecul este format din $(\nu_0 + \Delta\nu)$ moli.

$$p_f V = (\nu_0 + \Delta\nu)RT \qquad (3)$$

Din relaţiile (1), (2) şi (3) rezultă :

$$\alpha = \frac{p - p_0}{p_f - p_0} = 0{,}5714 \ (57{,}14\%).$$

20. Să se stabilească o formulă generală pentru calculul constantei de echilibru K_x a disocierii termice în fază gazoasă, cunoscînd gradul de disociere α.

R. Se folosesc ecuaţia generală şi expresiile fracţiilor molare din problema 4.1—17 :

$$K_x = \frac{x_{A_1}^{\nu_1} \cdot x_{A_2}^{\nu_2} \cdots x_{A_n}^{\nu_n}}{x_{A_0}^{\nu_0}} = \frac{\left(\frac{\nu_1\alpha}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu}\right)^{\nu_1} \cdot \left(\frac{\nu_2\alpha}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu}\right)^{\nu_2} \cdots \left(\frac{\nu_n\alpha}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu}\right)^{\nu_n}}{\left[\frac{\nu_0(1-\alpha)}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu}\right]^{\nu_0}} =$$

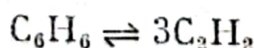
$$= \frac{\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2} \cdots \nu_n^{\nu_n}}{\nu_0^{\nu_0}} \cdot \frac{\alpha^{\nu_1+\nu_2+\cdots+\nu_n}}{(1-\alpha)^{\nu_0}} \cdot \left(\frac{1}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu}\right)^{\nu_1+\nu_2+\cdots+\nu_n-\nu_0} =$$

$$= \frac{\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2} \cdots \nu_n^{\nu_n}}{\nu_0^{\nu_0}} \cdot \frac{\alpha^{\nu_1+\nu_2+\cdots+\nu_n-\nu_0+\nu_0}}{(1-\alpha)^{\nu_0}} \cdot \left(\frac{1}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu}\right)^{\Delta\nu} =$$

$$= \frac{\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2} \cdots \nu_n^{\nu_n}}{\nu_0^{\nu_0}} \cdot \frac{\alpha^{\Delta\nu+\nu_0}}{(1-\alpha)^{\nu_0}} \cdot \left(\frac{1}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu}\right)^{\Delta\nu} =$$

$$= \frac{\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2} \cdots \nu_n^{\nu_n}}{\nu_0^{\nu_0}} \cdot \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^{\nu_0} \cdot \left(\frac{\alpha}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu}\right)^{\Delta\nu}.$$

21. Prin încălzirea benzenului la temperatură ridicată se obţine acetilenă :



$$C_6H_6 \rightleftharpoons 3C_2H_2$$

La 1 507°C şi presiunea de echilibru de 2 atm, fracţia molară a acetilenei este egală cu cea a benzenului. Să se determine gradul de disociere termică şi constanta de echilibru K_c în aceste condiţii.

R. P. Ungară 1979

R. Conform problemei 4.1—17 fracțiile molare la echilibru sînt

$$x_{C_6H_6} = \frac{1-\alpha}{1+2\alpha} \quad \text{și} \quad x_{H_2} = \frac{3\alpha}{1+2\alpha}.$$

Din egalitatea

$$x_{C_6H_6} = x_{C_2H_2}, \frac{1-\alpha}{1+2\alpha} = \frac{3\alpha}{1+2\alpha},$$

se obține $\alpha = 0,25$ (25%).

Conform problemei precedente:

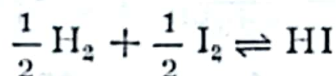
$$K_x = \frac{3^3}{1^1}\cdot\left(\frac{0,25}{1-0,25}\right)^1\cdot\left(\frac{0,25}{1+2\cdot 0,25}\right)^2 = 0,25$$

de unde:

$$K_c = K_x\left(\frac{p}{RT}\right)^{\Delta\nu} = 4,69\cdot 10^{-5}\ \text{moli}^2\cdot\text{l}^{-2}.$$

4.2. Echilibrul chimic în sisteme heterogene

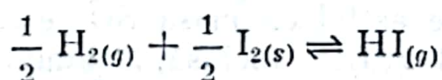
1. În condiții standard (298 K, 1 atm) constanta de echilibru a reacției:



$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 \rightleftharpoons HI$$

este $K_x = 0,593$. Să se determine compoziția volumetrică a amestecului gazos în echilibru.

R. La 25°C și 1 atm iodul este solid, deci formularea completă a reacției este:



$$\frac{1}{2}H_{2(g)} + \frac{1}{2}I_{2(s)} \rightleftharpoons HI_{(g)}$$

Este vorba prin urmare de un echilibru heterogen gaz-solid, avînd constanta de echilibru:

$$K_x = \frac{x_{HI}}{x_{H_2}^{1/2}} = 0,593 \qquad (1)$$

cu condiția:

$$x_{HI} + x_{H_2} = 1 \qquad (2)$$

Rezultă:

$$\frac{x_{HI}^2}{K_x^2} + x_{HI} - 1 = 0$$

Soluțiile cu sens fizic sînt:

$$x_{HI} = 0,443;\ x_{H_2} = 0,557\ (HI\% = 44,3;\ H_2\% = 55,7).$$

2. Constanta de echilibru a reacției :



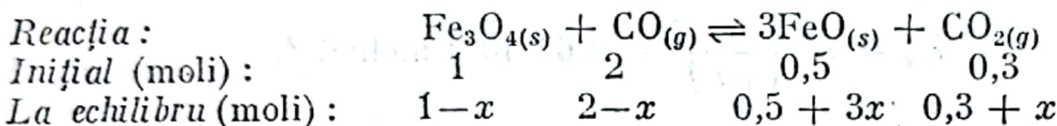
$$Fe_3O_4 + CO \rightleftharpoons 3FeO + CO_2$$

este $K_p = 1{,}15$ la 600°C. Un amestec format din : 1 mol Fe_3O_4, 2 moli CO, 0,5 moli FeO și 0,3 moli CO_2 este încălzit la 600°C și 5 atm. Stabiliți cantitățile de substanțe (în moli) existente în sistemul în echilibru, în condițiile de mai sus.

R. D. Germană 1976

R. Constanta de echilibru a reacției gaz-solid este dată de raportul presiunilor parțiale ale componentelor gazoase :

$$K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{x_{CO_2} \cdot P}{x_{CO} \cdot P} = \frac{x_{CO_2}}{x_{CO}} = K_x$$



Reacția :	$Fe_3O_{4(s)}$ +	$CO_{(g)}$ $\rightleftharpoons$	$3FeO_{(s)}$ +	$CO_{2(g)}$
Inițial (moli) :	1	2	0,5	0,3
La echilibru (moli) :	$1-x$	$2-x$	$0{,}5+3x$	$0{,}3+x$

Amestecul gazos în echilibru ($CO + CO_2$) este format din : $2 - x + 0{,}3 + x = 2{,}3$ moli. Fracțiile molare pentru starea de gaz sînt :

$$x_{CO_2} = \frac{0{,}3 + x}{2{,}3}; \quad x_{CO} = \frac{2 - x}{2{,}3}$$

La echilibru există deci : $1 - x = 0{,}07$ moli Fe_3O_4 ; 1,07 moli CO ; 3,29 moli FeO și 1,23 moli CO_2.

3. O fiolă de 20 cm³ plină cu dioxid de sulf gazos la presiunea de o atmosferă se introduce într-un amestec răcitor cu temperatura de −35°C, unde gazul se condensează parțial. După sudarea fiolei, aceasta se cîntărește, găsindu-se astfel că masa SO_2 este 5,94 g. Este posibil să se găsească SO_2 lichid în fiola închisă, la temperatura de 20°C ? Dacă da, ce volum ocupă ?

Temperatura critică a SO_2 este 150°C, presiunea vaporilor saturați de SO_2 la 20°C este 3,3 atm, iar densitatea SO_2 lichid la 20°C este 1,38 g/cm³.

R. P. Ungară 1975

R. Da, este posibil : orice gaz, aflat la o temperatură mai mică decît temperatura sa critică se poate lichefia numai prin mărirea presiunii. Se consideră că la 20°C în tub sînt m_l grame fază lichidă și m_g grame gaz :

$$m_l + m_g = 5{,}94 \qquad (1)$$

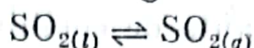
Volumele ocupate de fiecare component sînt (cm³) :

$$V_l = \frac{m_l}{\rho_l} \qquad (2)$$

şi respectiv

$$V_g = 20 - V_l \qquad (3)$$

La 20°C în fiola închisă se va evapora din lichid pînă cînd se obţin vapori saturanţi, adică pînă la atingerea echilibrului:



$$SO_{2(l)} \rightleftharpoons SO_{2(g)}$$

În această situaţie, presiunea de echilibru din fiolă este 3,3 atm, fiind realizată de:

$$m_g = \frac{pMV_g}{RT} \text{ grame } SO_2 \text{ gazos.} \qquad (4)$$

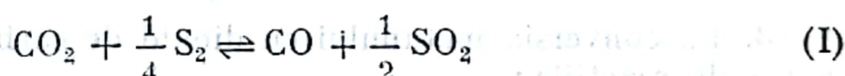
Din relaţiile de mai sus rezultă:

$$V_l = \frac{5{,}94 - 0{,}020\,\dfrac{pM}{RT}}{\rho_l - \dfrac{pM}{RT}} = 4{,}20 \cdot 10^{-3}\ \text{l}.$$

4.3. Echilibre complexe

În anumite condiţii, pot avea loc simultan două sau mai multe reacţii. Deoarece concentraţia unei componente oarecare este aceeaşi la echilibru în toate reacţiile la care aceasta poate participa, rezultă posibilitatea calculării constantei de echilibru a unui proces, cunoscînd constantele altor procese.

1. Calculaţi valoarea constantei de echilibru K_I a reacţiei:



$$CO_2 + \frac{1}{4} S_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2} SO_2 \qquad (I)$$

dacă se cunosc, în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură, valorile constantelor de echilibru ale reacţiilor:



$$SO_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} S_2 + O_2 \qquad (II);\ K_{II} = 4{,}47 \cdot 10^5$$



$$CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2} O_2 \qquad (III);\ K_{III} = 1{,}37 \cdot 10^3$$

R. P. Bulgaria 1973

R. $K_I = \dfrac{[SO]^{\frac{1}{2}}[CO]}{[CO_2][S_2]^{\frac{1}{4}}}$; $K_{II} = \dfrac{[S_2]^{\frac{1}{2}}[O_2]}{[SO_2]}$; $K_{III} = \dfrac{[CO][O_2]^{\frac{1}{2}}}{[CO_2]}$

Pentru determinarea valorii K_I funcţie de K_{II} şi K_{III}, se egalează expresiile concentraţiei unui component care nu participă la reacţia (I), de exemplu a oxigenului:

$$[O_2] = K_{II} \frac{[SO_2]}{[S_2]^{\frac{1}{2}}} = \frac{K_{III}^2 [CO_2]^2}{[CO]^2}$$

De unde:

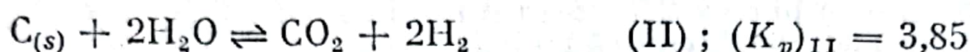
$$\frac{K_{III}^2}{K_{II}} = \frac{[SO_2][CO_2]^2}{[CO_2]^2[S_2]^{\frac{1}{2}}} = K_I^2 ; \quad K_1 = \frac{K_{III}}{K_{II}^{\frac{1}{2}}} = 2{,}07.$$

2. Să se calculeze constanta de echilibru (K_p), la 1 000°C și 1 atm a reacției:



$$C_{(s)} + CO_2 \rightleftharpoons 2CO \qquad (I)$$

În aceleași condiții se cunosc constantele de echilibru ale reacțiilor:



$$C_{(s)} + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2 \qquad (II);\ (K_p)_{II} = 3{,}85$$



$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons H_2O + CO \qquad (III);\ (K_p)_{III} = 0{,}71$$

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1974

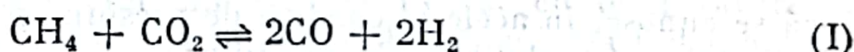
R. $(K_p)_I = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}}$; $(K_p)_{II} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}^2}{p_{H_2O}^2}$; $(K_p)_{III} = \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}$

Se elimină p_{H_2} sau p_{H_2O}, H_2 și H_2O nu apar în reacția (I), între $(K_p)_{II}$ și $(K_p)_{III}$:

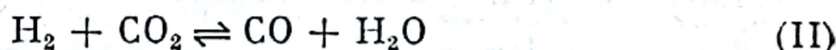
$$p_{H_2}^2 = \frac{(K_p)_{II} \cdot p_{H_2O}}{p_{CO_2}} = \frac{p_{H_2O}^2 \cdot p_{CO}^2}{p_{CO_2}^2 \cdot (K_p)_{III}^2};$$

$$(K_p)_{II} \cdot (K_p)_{III}^2 = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = (K_p)_I = 2{,}04.$$

3. La conversia metanului cu dioxid de carbon, trebuie să se țină seama de reacțiile:



$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2 \qquad (I)$$



$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \qquad (II)$$

La temperatura de 700°C, dacă se pornește de la un amestec inițial echimolar, $CH_4 : CO_2 = 1$, amestecul de echilibru conține 6,80% CH_4 și 4,18% CO_2 (în volume). Presiunea totală la echilibru fiind $P = 1$ atm, să se determine $(K_p)_I$ și $(K_p)_{II}$.

R. Se consideră că y moli CO_2 au reacționat după ecuația (I) și z moli după ecuația (II). Vor exista prin urmare final:

$$\begin{aligned} n_{CH_4} &= 1 - y \\ n_{CO_2} &= 1 - y - z \\ n_{CO} &= 2y + z \\ n_{H_2} &= 2y - z \\ n_{H_2O} &= z \end{aligned}$$

$\Sigma n = 2 + 2y$ (total moli amestec în echilibru).

$$CH_4\% = \frac{1-y}{2+2y}\cdot 100 = 6{,}80 \qquad (1)$$

$$CO_2\% = \frac{1-y-z}{2+2y}\cdot 100 = 4{,}18 \qquad (2)$$

Din relațiile (1) și (2) se obține $y = 0{,}7176$ și $z = 0{,}1388$.

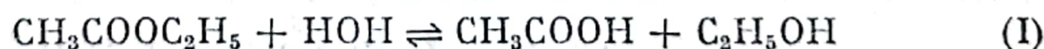
$$(K_p)_I = (K_x)_I \cdot P^{\Delta\nu} = (K_x)_I = \frac{x_{CO}^2 \cdot x_{H_2}^2}{x_{CH_4}\cdot x_{CO_2}} = \frac{(4y^2 - z^2)^2}{(1-y)(1-y-z)(2+2y)^2} = 8{,}69$$

$$(K_p)_{II} = (K_x)_{II} = \frac{x_{CO}\cdot x_{H_2O}}{x_{CO_2}\cdot x_{H_2}} = \frac{(2y+z)z}{(1-y-z)(2y-z)} = 1{,}17.$$

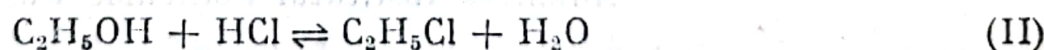
4. Pentru studierea echilibrului sistemului acetat de etil-apă, în prezența acidului clorhidric, s-au introdus într-o fiolă 10,1819 g acetat de etil și 6,4593 g soluție 7,268N de acid clorhidric ($\rho = 1{,}119$ g/cm^3). După atingerea echilibrului, fiola a fost spartă și conținutul ei dizolvat în apă obținîndu-se o soluție cu volumul de 1 000 cm^3. 100 cm^3 din această soluție a fost titrată cu soluție standard de hidroxid de bariu, stabilindu-se în acest mod că soluția conține 87,32 cm^3 soluție 1N de acid într-un litru. Descrieți cu ajutorul ecuațiilor procesele care au avut loc. Calculați constanta de echilibru a reacției de esterificare și stabiliți cantitatea de HCl care s-a consumat la obținerea clorurii de etil, dacă în amestecul de echilibru au fost 0,04076 moli HCl.

R. P. Bulgaria 1973

R. În amestecul inițial sînt: $n_1 = \frac{10{,}1819}{88} = 0{,}11570$ moli $CH_3COOC_2H_5$ și $n_2 = \frac{6{,}4593}{1{,}119}\cdot\frac{1}{1\,000} = 0{,}04195$ moli HCl ($35{,}6\cdot n_2 = 1{,}531175$ grame HCl), respectiv $n_3 = \frac{6{,}4593 - m_{HCl}}{18} = \frac{6{,}4593 - 1{,}551}{18} = 0{,}27378$ moli H_2O (din soluția de HCl). Au avut loc reacțiile:



$$CH_3COOC_2H_5 + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH \qquad (I)$$



$$C_2H_5OH + HCl \rightleftharpoons C_2H_5Cl + H_2O \qquad (II)$$

Se consideră că în reacția (I) se transformă numai x moli de ester, reacția (II) consumă y moli HCl. La echilibru vor fi:

$$n'_{ester} = n - x$$
$$n_{apă} = n - x + y$$
$$n_{ac.\ acetic} = x$$
$$n_{etanol} = x - y$$
$$n_{HCl} = n - y = 0{,}04076$$

Total acid în amestecul de echilibru :

$$n_{HCl} + n_{ac.\ acetic} = x + n_2 - y = \frac{87,32}{1\ 000} \text{ moli.}$$

Se obține $x = 0,04656$ și $y = 0,00199$.
Deoarece $\Delta_\nu = 0$, constanta de echilibru a reacției (I) este :

$$K_I = \frac{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]} = \frac{x(x-y)}{(n_1 - x)(n_3 - x + y)} = 0,134.$$

5. O hidrocarbură A se poate izomeriza reversibil numai într-o hidrocarbură B. Cunoscînd că la echilibru amestecul conține 33% A și 67% B, se cere :

1) valoarea constantei de echilibru K_I a izomerizării lui A în B ;

2) hidrocarbura B se poate izomeria reversibil și într-o hidrocarbură C, constanta de echilibru a acestui proces avînd valoarea $K_{II} = 1,5$. Care va fi compoziția în B și C a amestecului de echilibru al reacției $B \rightleftharpoons C$?

3) notîndu-se cu K constanta de echilibru globală a izomerizării lui A în C (prin intermediul lui B) să se exprime constanta K în funcție de constantele de echilibru K_I și K_{II}. Să se calculeze valoarea acestei constante din datele anterioare.

4) se supun izomerizării a moli din hidrocarbura A. Ținînd seama de valorile K_I, K_{II} și K calculate, care va fi compoziția în moli a amestecului de A, B și C ?

5) izomerizarea 2-metil pentanului corespunde datelor problemei. Știind că în amestecul de 2-metil pentan, 3-metil pentan și 2,3-dimetil butan, 3-metil pentanul reprezintă 50%, de 3 ori mai mult decît 2,3-dimetil butanul, să se arate pe baza datelor stabilite mai sus ce structuri vor reveni hidrocarburilor A, B și C.

Admitere Institutul Politehnic București 1971

R. 1) $A \rightleftharpoons B$. 1 mol de amestec în echilibru va fi format din 0,33 moli A și 0,67 moli B :

$$K_I = \frac{[B]}{[A]} = \frac{0,67/1}{0,33/1} \cong 2$$

(Pentru această reacție $\Delta\nu = 0$, deci $(K_x)_I = (K_c)_I = K_I$)

2) $B \rightleftharpoons C$; $\qquad K_{II} = \frac{[C]}{[B]} = 1,5.$

Un mol amestec în echilibru conține x moli C și y moli B. Rezultă sistemul de ecuații :

$$x + y = 1 \text{ și } K_{II} = \frac{x/1}{y/1} = 1,5\,;$$

$$x = \frac{K_{II}}{K_{II}+1} = 0,60\,;\; y = \frac{1}{K_{II}+1} = 0,40 \text{ (60\% C și 40\% B).}$$

3) transformarea globală este : $A \rightleftharpoons C$; $K = \frac{[C]}{[A]}$. Eliminînd [B] din expresiile K_I și K_{II}, rezultă :

$$[B] = K_I \cdot [A] = \frac{[C]}{K_{II}}$$

de unde

$$K_I \cdot K_{II} = \frac{[C]}{[A]} = K = 3.$$

4) deoarece $\Delta\nu = 0$, rezultă că prin izomerizarea a a moli A se obțin a moli amestec de echilibru format din x moli A, y moli B și z moli C :

$$x + y + z = a$$

Fracțiile molare la echilibru sînt :

$$x_A = \frac{x}{a}\,;\quad x_B = \frac{y}{a}\,;\quad x_C = \frac{z}{a}$$

$$K_I = \frac{[B]}{[A]} = \frac{y/a}{x/a} = \frac{y}{x}\,;\quad y = K_I x$$

$$K = \frac{[C]}{[A]} = \frac{z/a}{x/a} = \frac{z}{x}\,;\quad z = Kx$$

Deci :

$$x + K_I x + Kx = a,$$

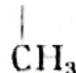
de unde :

$$x = \frac{a}{1 + K_I + K}$$

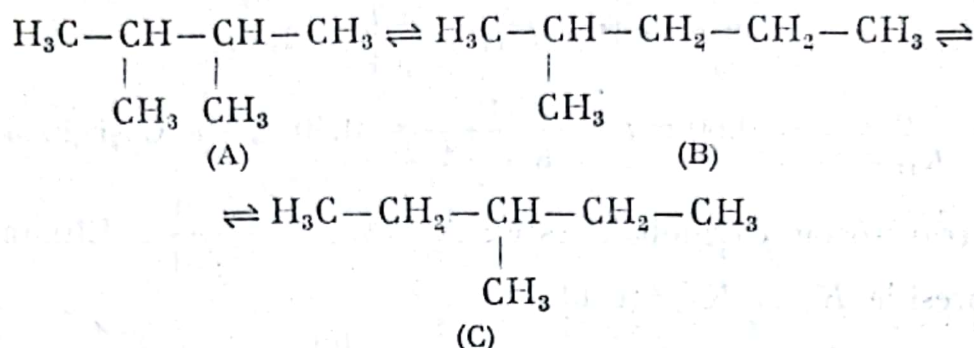
$$y = \frac{K_I \cdot a}{1 + K_I + K}\,;\qquad z = \frac{K \cdot a}{1 + K_I + K}$$

5) $[A] : [B] : [C] = x : y : z = 1 : K_I : K = 1 : 2 : 3.$

Amestecul va fi format din $\frac{1}{6} \cdot 100 = 16,6\%$ A, $\frac{2}{6} \cdot 100 = 33,3\%$ B și $\frac{3}{6} \cdot 100 = 50\%$ C. Rezultă că C are structura $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$.



(3-metilpentanul) şi cum $x_C : x_A \cong 3 : 1$, rezultă că A este 2,3-dimetil butanul.



$$\rightleftharpoons H_3C-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$$

(C)

6. O hidrocarbură A_0 se poate izomeriza reversibil conform următoarelor ecuaţii: $A_0 \rightleftharpoons A_1$; $A_0 \rightleftharpoons A_2$, ..., $A_0 \rightleftharpoons A_n$.

Cunoscînd constantele de echilibru ale proceselor respective K_1, K_2, ..., K_n (în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură) să se determine compoziţia amestecului de echilibru.

R. 1 mol amestec de echilibru este format din a_0 moli A_0, a_1 moli A_1 ..., a_n moli A_n: $a_0 + a_1 + \ldots + a_n = 1$

$$K_1 = \frac{[A_1]}{[A_0]} = \frac{a_1}{a_0} = \frac{a_1}{1 - \sum_{i=1}^{n} a_i} \quad (1)$$

$$a_1(1 + K_1) + K_1 a_2 + \ldots + K_1 a_n = K_1 \quad (1')$$

$$K_2 = \frac{[A_2]}{[A_0]} = \frac{a_2}{a_0} = \frac{a_2}{1 - \sum_{i=1}^{n} a_i} \quad (2)$$

$$a_1 K_2 + (K_2 + 1) a_2 + \ldots + K_2 a_n = K_2 \quad (2')$$

. . . .

$$K_n = \frac{[A_n]}{[A_0]} = \frac{a_n}{a_0} = \frac{a_n}{1 - \sum_{i=1}^{n} a_i} \quad (n$$

$$a_1 K_n + K_n a_2 + \ldots + (1 + K_n) a_n = K_n \quad (n'$$

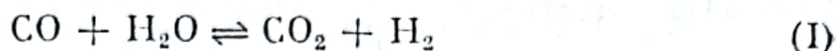
Sistemul de ecuaţii (1'), (2'), ..., (n') se scrie prescurtat astfel:

$$a_j(1 + K_j) + K_j \sum_{i \neq j}^{n} a_i - K_j = 0, \quad (i, j = 1, 2, \ldots, n)$$

De unde:

$$a_j = \frac{K_j(1 - \sum_{i \neq j}^{n} a_i)}{1 + K} \quad (i, j = 1, 2, \ldots, n)$$

7. Să se determine constanta de echilibru K a reacției:



$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad (I)$$

la 1 500°C. La această temperatură, gradul de disociere a vaporilor de apă după ecuația:



$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad (II)$$

este $\alpha_2 = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$, iar al dioxidului de carbon după ecuația:



$$CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_2 \quad (III)$$

este $\alpha_3 = 4{,}8 \cdot 10^{-4}$.

R. $$K_I = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} \quad (1)$$

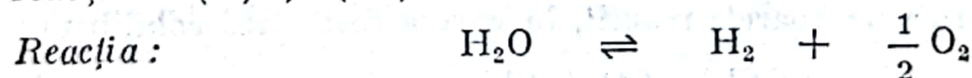
$$K_{II} = \frac{[H_2][O_2]^{1/2}}{[H_2O]} \quad (2)$$

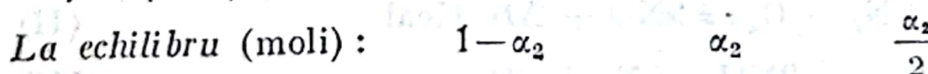
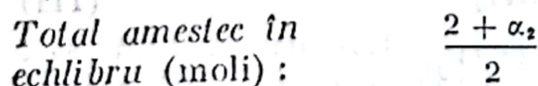
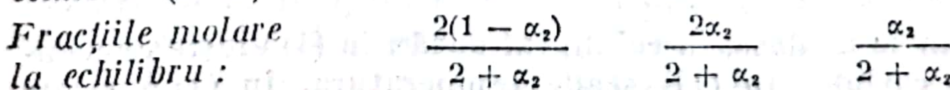
$$K_{III} = \frac{[CO][O_2]^{1/2}}{[CO_2]} \quad (3)$$

Eliminînd concentrația oxigenului între relațiile (2) și (3) se obține

$$\frac{K_{II}}{K_{III}} = \frac{[H_2][CO_2]}{[H_2O][CO]} = K_I \quad (4)$$

Problema revine deci la determinarea constantelor de echilibru ale reacțiilor (II) și (III), cunoscîndu-se gradul de disociere.



Reacția:	H_2O	$\rightleftharpoons$	H_2 +	$\frac{1}{2}O_2$
Inițial (moli):	1		0	0
La echilibru (moli):	$1-\alpha_2$		α_2	$\frac{\alpha_2}{2}$
Total amestec în echlibru (moli):	$\frac{2+\alpha_2}{2}$			
Fracțiile molare la echilibru:	$\frac{2(1-\alpha_2)}{2+\alpha_2}$		$\frac{2\alpha_2}{2+\alpha_2}$	$\frac{\alpha_2}{2+\alpha_2}$

$$K_{II} = \frac{\left(\frac{2\alpha_2}{2+\alpha_2}\right)\left(\frac{\alpha_2}{2+\alpha_2}\right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{2(1-\alpha_2)}{2+\alpha_2}} = \frac{\alpha_2^{3/2}}{(1-\alpha_2)\sqrt{2+\alpha_2}}; \quad (5)$$



Expresia K_{III} se scrie direct, observînd analogia dintre echilibrele (II) și (III) :

$$K_{III} = \frac{\alpha_3^{3/2}}{(1-\alpha_3)\sqrt{2+\alpha_3}} \qquad (6)$$

$$K_I = \frac{K_{II}}{K_{III}} = \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3}\right)^{3/2} \cdot \frac{(1-\alpha_3)}{(1-\alpha_2)} \cdot \left(\frac{2+\alpha_3}{2+\alpha_2}\right)^{1/2} = 0{,}31.$$

4.4. Deplasarea echilibrului chimic

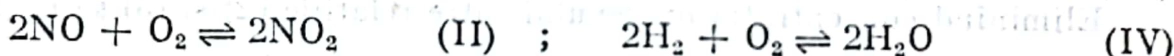
1. Se consideră reacția $H_2 \rightleftharpoons 2H$. În ce sens se deplasează echilibrul reacției, atunci cînd fiecare din factorii de care depinde se modifică ?

Olimpiadă 1973

R. Reacția este puternic endotermă și are loc cu mărirea volumului. Echilibrul se va deplasa spre dreapta la creșterea temperaturii și micșorarea presiunii.

2. Care dintre echilibrele în fază gazoasă alăturate este deplasat spre dreapta cu creșterea presiunii ?


$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$ (I) ; $C_{(s)} + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$ (III)

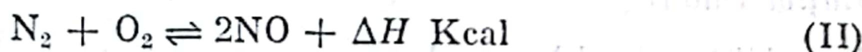

$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ (II) ; $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ (IV)

Olimpiadă 1973

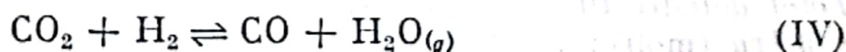
R. Se deplasează spre dreapta reacțiile (II) și (III) care au loc cu micșorarea volumului.

3. Se consideră următoarele reacții, în care a fost atins echilibrul :


$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$ (I)


$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO + \Delta H$ Kcal (II)


$2NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3H_2$ (III)


$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O_{(g)}$ (IV)

Să se arate cum se deplasează echilibrul dacă : în (I) crește concentrația oxidului de carbon, în (II) scade temperatura, în (III) scade presiunea, în (IV) scade concentrația hidrogenului.

Olimpiadă 1975

R. Echilibrele (II), (III) și (IV) se deplasează spre stînga ; (III) se deplasează spre dreapta.

4. Pentaclorura de fosfor disociază conform ecuației:



$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

Gradul de disociere al pentaclorurii de fosfor la 8 atm și temperatura T este $\alpha = 0{,}2$. Se cere:

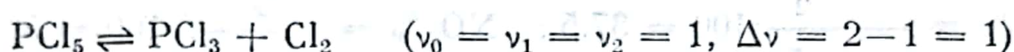
a) constanta de echilibru K_p la temperatura T;

b) gradul de dosiciere la temperatura T, dacă asupra sistemului se aplică o presiune de 33 atm.

(Se vor considera valabile legile gazului ideal).

R. D. Germană 1976

R. a) Se aplică rezultatul problemei 4.1—20 la echilibrul:



$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2 \qquad (\nu_0 = \nu_1 = \nu_2 = 1,\ \Delta\nu = 2-1 = 1)$$

$$K_x = \frac{\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2}}{\nu_0^{\nu_0}} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)^{\nu_0} \left(\frac{\alpha}{1+\alpha\Delta\nu}\right) = \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot \frac{\alpha}{1+\alpha} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

$$K_p = K_x P^{\Delta\nu} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} P = 0{,}33 \text{ atm.}$$

b) $\alpha' = \left(\dfrac{K_p}{K_p + P'}\right)^{1/2} = 0{,}0995\ (9{,}95\%)$.

5. Dependența cu temperatura a gradului de transformare al reacției de oxidare a NO cu un volum egal de oxigen este arătată în tabelul următor:

temperatura, °C	230	300	500	670
grad de transformare, %	95	80	19	5

Determinați dacă procesul oxidării NO este exo- sau endoterm. Calculați compoziția amestecului în echilibru la 300°C (procente de volum). Calculați valoarea constantei de echilibru la 300°C:

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 \cdot [O_2]}$$

U.R.S.S. 1979

R. Conform datelor din tabel, gradul de transformare al NO în NO_2 scade cu temperatura. Deci, ținînd seama de principiul lui Le Chatelier, rezultă că procesul este exoterm.

Reacția:	$2NO$	$+$	O_2	$=$	$2NO_2$
Inițial (vol.):	V		V(exces)		0
La echilibru (vol.):	$V - x$		$V - \frac{x}{2}$		x
Total amestec în echilibru (vol.):	$2V - \frac{x}{2}$				

Conversia de echilibru la 300°C este:

$$\lambda = \frac{\text{moli NO oxidați}}{\text{moli NO introduși}} \cdot 100 = \frac{x}{V} \cdot 100 = 80 \qquad \left(\frac{x}{V} = 0{,}8\right).$$

Concentrații la echilibru (în volume):

$$NO\% = \frac{V - x}{2V - \frac{x}{2}} \cdot 100 = \frac{1 - \frac{x}{V}}{2 - \frac{1}{2} \cdot \frac{x}{V}} \cdot 100 = \frac{1 - 0{,}8}{2 - \frac{1}{2} \cdot 0{,}8} \cdot 100 = 12{,}5;$$

$$O_2\% = \frac{V - \frac{x}{2}}{2V - \frac{x}{2}} \cdot 100 = 37{,}5; \quad NO_2\% = \frac{x}{2V - \frac{x}{2}} \cdot 100 = 50.$$

$$K_x^{300°C} = \frac{[NO_2]^2}{[NO]^2 \cdot [O_2]} = \frac{0{,}5^2}{0{,}125^2 \cdot 0{,}375} = 42{,}66.$$

(Concentrațiile volumice sînt egale cu fracțiile molare).

5. Electrochimie

5.1. Aplicații ale echilibrului chimic la disociația electrolitică

1. Care dintre soluțiile apoase 1% de acid clorhidric sau 1% de acid iodhidric este mai puternic acidă?

Concursul Traian Lalescu 1973

R. La această concentrație se poate considera că ambii acizi sînt complet disociați, iar densitatea soluției este ≈1 g/cm³. Problema revine la a determina în care din soluțiile amintite concentrația ionilor de hidrogen este mai mare:

$$[H^+] = [HCl]_i \cdot \alpha \cong [HCl]_i = \frac{10\rho c_p}{M} = \frac{10}{36,5} \text{ ion-g/l}$$

$$[H^+]' = [HI]_i \cdot \alpha' \cong [HI]_i = \frac{10\rho c_p}{M} = \frac{10}{128} \text{ ion-g/l}$$

$[H^+] > [H^+]'$, soluția de HCl este mai acidă.

2. Ce volum de apă trebuie să se adauge peste V litri soluție de acid HA pentru ca gradul de disociație al acidului să crească de la α_i la α_f?

R. Fie X volumul de apă necesar, c_i și c_f fiind concentrația inițială, respectiv finală (după diluare) a acidului. Conform problemei 3.12–11 expresia lui X este:

$$X = \frac{V(c_i - c_f)}{c_f} = V\left(\frac{c_i}{c_f} - 1\right) \tag{1}$$

Constanta de echilibru înainte și după diluarea soluției este:

$$K = \frac{c_i\alpha_i^2}{1-\alpha_i} = \frac{c_f\alpha_f^2}{1-\alpha_f}. \tag{2}$$

De unde:

$$\frac{c_i}{c_f} = \frac{\alpha_f^2}{\alpha_i^2}\left(\frac{1-\alpha_i}{1-\alpha_f}\right)$$

care prin introducere în (1) dă:

$$X = V\left[\frac{\alpha_f^2}{\alpha_i^2}\cdot\frac{1-\alpha_i}{1-\alpha_f} - 1\right].$$

3. Acidul ortofosforic este mai tare decît acidul acetic, totuși fosforitul se poate dizolva în acid acetic. Cum se poate explica acest fenomen?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. H_3PO_4 este un acid tribazic care disociază după schemele următoare:



$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \qquad K_1 = 7{,}52\cdot10^{-3}$$

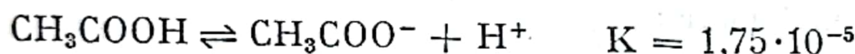


$$H_2PO_4^{2-} \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+ \qquad K_2 = 6{,}23\cdot10^{-8}$$



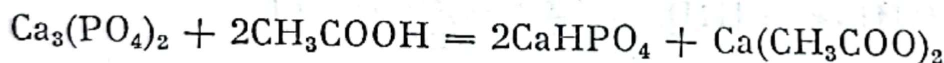
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+ \qquad K_3 = 1{,}3\cdot10^{-12}$$

Acidul acetic disociază astfel:

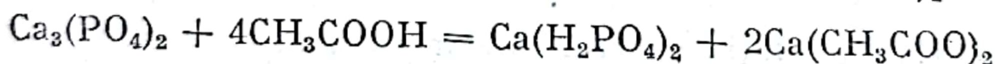


$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \qquad K = 1{,}75\cdot10^{-5}$$

$K \gg K_2 > K_3$, acidul fosforic este deci mai tare decît acidul acetic numai în prima treaptă de disociație. Se explică solubilizarea fosforitului în acid acetic prin reacțiile:



$$Ca_3(PO_4)_2 + 2CH_3COOH = 2CaHPO_4 + Ca(CH_3COO)_2$$

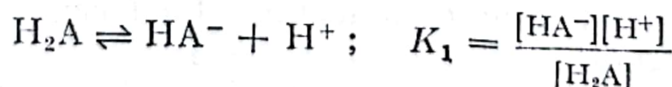


$$Ca_3(PO_4)_2 + 4CH_3COOH = Ca(H_2PO_4)_2 + 2Ca(CH_3COO)_2$$

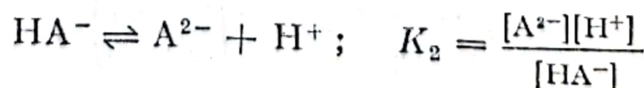
$Ca(H_2PO_4)_2$ și $CaHPO_4$ sînt substanțe solubile.

4. Să se deducă ecuația de calcul a concentrației ionului de hidrogen într-o soluție c moli/l a acidului H_2A. Se cunosc constantele parțiale de ionizare ale acidului: K_1 și K_2.

R. În soluție au loc echilibrele:



$$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+; \qquad K_1 = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}$$



$$HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+; \qquad K_2 = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}$$

Concentrațiile la echilibru fiind: $[H_2A] = X$, $[HA^-] = Y$, $[A^{2-}] = Z$ și $[H^+]$, rezultă relațiile:

$$X + Y + Z = c_M \qquad (1)$$

$$K_1 = \frac{[H^+][Y]}{[X]} \qquad (2)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][Z]}{[Y]} \qquad (3)$$

Soluția acidului este neutră electric, rezultînd de aici egalitatea concentrațiilor sarcinilor pozitive, $[H^+]$, cu cele negative

$$[HA^-] + [A^{2-}] : [H^+] = X + 2Z \qquad (4)$$

Din sistemul de patru ecuații de mai sus se obține:

$$[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 - K_1(c_M - K_2)[H^+] - 2K_1K_2c_M = 0$$

5.1.1. Disociația electrolitică a apei. Produsul ionic al apei. pH-ul

Concentrația ionilor de hidrogen în soluțiile acizilor și bazelor tari. Acizii și bazele tari sînt complet disociate, ($\alpha = 1$) deci concentrația H^+, respectiv HO^-, este egală cu concentrația inițială a acidului, respectiv a bazei: $[H^+] = c_i\alpha \approx c_i = [HA]_i$; $[HO^-] = [BOH]_i$.

Exemple. Să se calculeze *p*H-ul unei soluții: a) 10^{-2} *M* de HNO_3; b) 10^{-1} *M* de KOH; c) 10^3 *M* de HCl.

a) $[H^+] = 10^{-2}$; $pH = -\lg[H^+] = -\lg\ 10^{-2} = 2$;

b) $[HO^-] = 10^{-1}$; $pOH = -\lg[HO^-] = -\lg\ 10^{-1} = 1$;
$pH = 14 - pOH = 13$

c) $pH = -\lg\ 10^3 = -3$ (deci *p*H-ul poate avea și valori negative, pentru $[H^+] > 1$; $pOH = 14 - pH = 17$).

Soluții de acizi slabi, parțial disociați după echilibrul:



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{c^2 \cdot \alpha^2}{c - c\alpha} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]}$$

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - cK_a = 0 \qquad (1)$$

Are sens numai soluția $[H^+] > 0$,

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4cK_a}}{2}. \qquad (2)$$

Pentru acizii foarte slabi ($K_a < 10^{-5}$); $K_a = \frac{[H^+]^2}{c}$;

$$[H^+] = cK_a \qquad (3)$$

Exemplu. Să se determine pH-ul unei soluții 0,5M de acid formic HCOOH ($K_a = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$).

$$[H^+] = \frac{-1{,}77 \cdot 10^{-4} + \sqrt{1{,}77^2 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 0{,}05 \cdot 1{,}77 \cdot 10^{-4}}}{2} = 2{,}09 \cdot 10^{-3}$$

Soluții de baze slabe. În mod cu totul analog se obține:

$$[HO^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4cK_b}}{2}$$

de unde rezultă pOH-ul și $pH = 14 - pOH$.

Exemplu. Care este pH-ul unei soluții $10^{-2}\,M$ de dietilamină $(C_2H_5)_2NH$ ($K_b = 52 \cdot 10^{-5}$)?

$$[HO^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4c \cdot K_b}}{2} = 14{,}939 \cdot 10^{-5}$$

$$pOH = -\lg[OH] = 3{,}83\,;\; pH = 14 - pOH = 10{,}17.$$

1. Cum credeți că variază produsul ionic al apei P_w cu temperatura?

R. Reacția de neutralizare a unui acid cu o bază se scrie ionic astfel



$$H^+ + HO^- \rightleftharpoons H_2O \qquad (I)$$

În urma reacției se degajă $\Delta H = -13{,}6$ kcal/mol (vezi problema 7—9). Conform legii Lavoisier-Laplace, reacția inversă



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^- \qquad (II)$$

va fi endotermă, absorbind 13,6 kcal/mol. Pe de altă parte, conform principiului lui Le Chatelier rezultă că la creșterea temperaturii va fi favorizată reacția endotermă, echilibrul (II) se deplasează spre dreapta. (Valori experimentale: $P_w^{22°C} = 1 \cdot 10^{-14}$; $P_w^{100°C} = 74 \cdot 10^{-14}$).

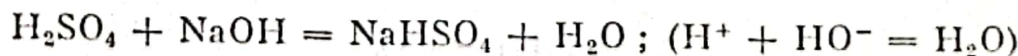
2. Cîți cm³ dintr-o soluție de acid sulfuric cu $[H^+] = 4 \cdot 10^{-2}$ ion-g/l și dintr-o soluție de hidroxid de sodiu cu $[HO^-] = 2 \cdot 10^{-2}$ ion-g/l dau prin amestecare 100 cm³ de soluție cu pH-ul de 2,3?

R. D. Germană 1976

R. Fie V_a volumul soluției de H_2SO_4 și V_b volumul soluției de NaOH (litri). Neglijînd variația de volum la amestecare, rezultă:

$$V_a + V_b = 0{,}1 \qquad (1)$$

pH-ul soluției finale este $2{,}3 < 7$ (acid), $[H^+] = 10^{-2{,}3}$, deci soluția de H_2SO_4 a fost în exces. În urma neutralizării:



$$H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O\,;\; (H^+ + HO^- = H_2O)$$

mai rămîn:

$$4\cdot10^{-2}V_a - 2\cdot10^{-2}V_b = 0{,}1\cdot10^{-2,3} \text{ ion-g de } H^+ \quad (2)$$

Din (1) și (2) rezultă: $V_a = 4{,}68\cdot10^{-3}$ l, $V_b = 58{,}32\cdot10^{-3}$ l.

3. Se adaugă 1 l soluție 4% de HCl ($\rho = 1{,}020$ g/cm³) la 1 l soluție 5% de NaOH ($\rho = 1{,}054$ g/cm³). Care este pH-ul soluției obținute, de densitate 1,019 g/cm³?

R. P. Ungară 1975

R. Concentrațiile molare ale soluțiilor sînt:

$$HCl: c_M = \frac{10\rho c_p}{M} = \frac{10\cdot1{,}02\cdot4}{35{,}6} = 1{,}1178 \text{ moli/l}$$

$$NaOH: c'_M = \frac{10\cdot1{,}054\cdot5}{40} = 1{,}3175 \text{ moli/l}$$

NaOH este deci în exces; după neutralizare mai rămîn: 1,3175—— 1,1178 = 0,1997 moli NaOH. Masa totală a amestecului de soluții este: $1\,000\cdot1{,}020 + 1\,000\cdot1{,}054 = 2\,074$ g, iar volumul său: $\frac{2\,074}{1{,}019} = 2\,035{,}3$ cm³.

NaOH este complet disociat ($\alpha = 1$) deci

$$[HO^-] \cong [NaOH] = \frac{0{,}1996}{2{,}0353} = 9{,}8118213\cdot10^{-2} \text{ moli/l}$$

$$pOH = -\lg[HO^-] = 1{,}008;\ pH = 14 - pOH = 12{,}992.$$

4. O soluție de concentrație c moli/l a acidului HA are pH-ul egal cu p. Determinați gradul de disociație α și constanta de aciditate K_a a acidului.

R. $pH = -\lg[H^+] = -\lg \alpha c = p$; $\alpha = \frac{10^{-p}}{c}$

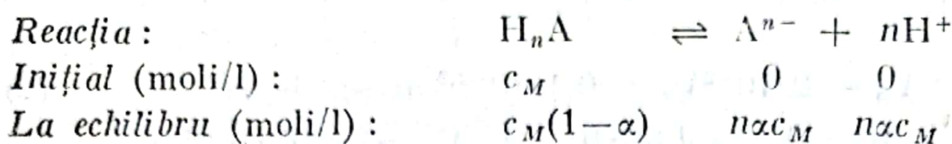
$$K_a = \frac{c\cdot\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{1}{10^p(c\cdot10^p - 1)}.$$

5. Să se determine pH-ul unei soluții apoase $c_N = 10^{-8}$ normal de acid tare.

R. S. România 1974

R. Se consideră cazul cel mai general cînd acidul tare polibazic H_nA este complet disociat în toate treptele de disociație*. Concentrația molară a acidului este $c_M = \frac{c_N}{n}$ moli/l.

* Afirmația este adevărată numai pentru heteropoliacizii cu formula generală $H_{8-x}[\mathcal{R}^x O_4]$. Acizii minerali obișnuiți (de exemplu H_2SO_4) sînt complet disociați numai în treapta I.



Reacția :	H_nA	$\rightleftharpoons A^{n-}$ +	nH^+
Inițial (moli/l) :	c_M	0	0
La echilibru (moli/l) :	$c_M(1-\alpha)$	$n\alpha c_M$	$n\alpha c_M$

$$[H^+] = c_M \cdot n\alpha = \frac{c_N}{n} \cdot n\alpha = c_N\alpha \cong c_N \text{ ; } pH = -\lg c_N = -\lg 10^{-8} = 8.$$

Se obține astfel rezultatul, paradoxal, că soluția de acid tare are un pH bazic (>7). Eroarea în raționamentul de mai sus se datorează faptului că nu s-a ținut seama de ionii H^+ proveniți din disocierea apei :

$$[H^+]' = c_N + 10^{-7} \text{ ; } pH' = -\lg(c_N + 10^{-7}) = -\lg(11 \cdot 10^{-8}) =$$
$$= 8 - \lg 11 = 6{,}96.$$

6. Care este distribuția relativă a diferitelor grade de disociere ale acidului fosforic într-o soluție cu pH = 7,0 ? Constantele de disociere parțiale sînt (moli/l) : $K_1 = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$.

R. S. Cehoslovacia 1977

R. Problema este de fapt o cursă : soluția oricărui acid are un pH < 7.

7. Într-o soluție cu pH = 1,733 de acid iodic, concentrația anionului este de 9 ori mai mare decît a acidului nedisociat. Se cere :

a) gradul de disociație al acidului iodic ; b) concentrația molară a soluției inițiale ; c) constanta de disociație K_a a acidului iodic.

R. P. Ungară 1975

R. a) $\frac{[IO_3^-]}{[HIO_3]} = \frac{c \cdot \alpha}{c(1-\alpha)} = \frac{\alpha}{1-\alpha} = 9$; $\alpha = 0{,}9$ (90%) ;

b) $[H^+] = c \cdot \alpha = 10^{-1{,}733}$; $c = 2{,}055 \cdot 10^{-2}$ moli/l ;

c) $K_a = \frac{[H^+][IO_3^-]}{[HIO_3]} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1-\alpha} = 0{,}166$ moli/l.

8. Se diluează o soluție de acid formic HCOOH cu pH = 2,15 la un volum de 10 ori mai mare. De cîte ori va crește gradul de disociație al acidului ? Se dă $K_a = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$ moli/l.

R. P. Ungară 1975

R. Inițial : c_i, α_i ; final (după diluare) : c_f, α_f.

$$pH_i = -\lg[H^+]_i = -\lg c_i\alpha_i = 2{,}15, \text{ de unde : } c_i\alpha_i = 10^{-2{,}15} =$$
$$= 7{,}0807 \cdot 10^{-3}$$

$$K_a = \frac{c_i \cdot \alpha_i^2}{1 - \alpha_i} = \frac{10^{-2,15}\alpha_i}{1 - \alpha_i}$$

de unde $\alpha_i = \dfrac{K_a}{K_a + 10^{-2,15}} = 0{,}02438.$

Prin diluare, concentrația scade de 10 ori ; $c_f = \dfrac{c_i}{10}$:

$$K_a = \frac{c_f \cdot \alpha_f^2}{1 - \alpha_f} = \frac{c_i \cdot \alpha_f^2}{10(1 - \alpha_f)} = \frac{c_i \cdot \alpha_i^2}{1 - \alpha_i}.$$

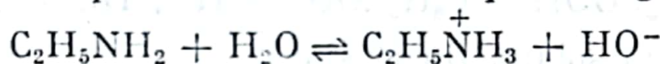
Rezultă ecuația : $(1 - \alpha_i)\left(\dfrac{\alpha_f}{\alpha_i}\right)^2 + 10\alpha_i\left(\dfrac{\alpha_f}{\alpha_i}\right) - 10 = 0$

$$0{,}97561x^2 + 0{,}24387x - 10 = 0 ; \; x = \frac{\alpha_f}{\alpha_i} = 3{,}079.$$

9. O soluție de etilamină $C_2H_5NH_2$ cu pH = 12 se diluează la un volum de 20 de ori mai mare, pH-ul soluției scăzînd cu 0,70 unități. Care este constanta de disociație K_b a acestei baze ?

R. P. Ungară 1975

R. Aminele se comportă la dizolvare în apă analog cu amoniacul :



$$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5\overset{+}{N}H_3 + HO^-$$

La cele două pH-uri corespund două concentrații ale ionului HO^- :

$p\mathrm{H}_i = 12 ; \; p\mathrm{OH}_i = 14 - p\mathrm{H}_i = 2 ; \quad [\mathrm{HO}^-]_i = 10^{-2}$

$p\mathrm{H}_f = 11{,}30 ; \; p\mathrm{OH}_f = 14 - 11{,}30 = 2{,}7 ; \; [\mathrm{OH}^-]_f = 10^{-2,7} = 1{,}9956 \cdot 10^{-3}.$

La diluare, concentrația etilaminei scade de 20 de ori : $c_f = c_i/20.$

$$K_b = \frac{[\mathrm{HO}^-]_i^2}{c_i - [\mathrm{HO}^-]_i} = \frac{[\mathrm{HO}^-]_f^2}{\dfrac{c_i}{20} - [\mathrm{HO}^-]_f}$$

Prin eliminarea necunoscutei c_i se obține :

$$K_b = \frac{[\mathrm{HO}^-]_i^2 - 20[\mathrm{HO}^-]_f^2}{20[\mathrm{HO}^-]_f - [\mathrm{HO}]_i} = 6{,}804 \cdot 10^{-4}.$$

5.1.2. Efectul ionului comun

Dacă la soluția unui electrolit CA :



$$CA \rightleftharpoons C^+ + A^- \qquad (I)$$

se adaugă soluția unui alt electrolit ce conține (sau formează la dizolvare) un ion comun cu primul, de exemplu BA



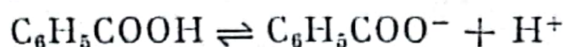
$$BA \rightleftharpoons B^+ + A^- \qquad (II)$$

atunci concentrația ionului A^- se mărește, iar echilibrul (I) se deplasează spre stînga conform principiului lui Le Chatelier (retrogradarea echilibrului).

1. De cîte ori scade concentrația ionilor benzoat $C_6H_5COO^-$ dacă la o soluție de acid benzoic cu $c = 0{,}2$ moli/l se adaugă un volum egal

de soluție $c' = 0{,}1$ moli/l de acid clorhidric ? Constanta de aciditate a acidului bezoic este $K_a = 6{,}6 \cdot 10^{-5}$.

R. În soluția inițială se stabilește echilibrul:



$$C_6H_5COOH \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H^+$$

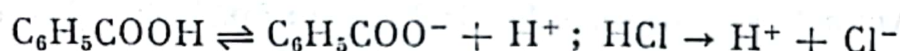
$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{[C_6H_5COO^-]^2}{c - [C_6H_5COO^-]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

$$x^2 + K_a x - cK_a = 0 \;; \quad x = [C_6H_5COO^-] = 3{,}6 \cdot 10^{-3}$$

După adăugarea unui volum egal de soluție 0,1 M de HCl, concentrațiile vor fi: $[HCl] = \frac{0{,}1}{2} = 0{,}05$ moli/l;

$$[C_6H_5COOH] = \frac{0{,}2}{2} = 0{,}1.$$

Acidul clorhidric este un acid tare, complet disociat. In soluția finală au loc disocierile simultane:



$$C_6H_5COOH \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H^+ \;; \quad HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

Concentrațiile în soluția finală sînt:

$$[H^+] = [H^+]_{\text{din } HCl} + [H^+]_{\text{din } C_6H_5COOH} = 0{,}05 + y$$

$$K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H^+]}{[C_6H_5COOH]} = \frac{y(0{,}05 + y)}{0{,}1 - y}$$

$$y^2 + (0{,}05 + K_a)y - 0{,}1 \cdot K_a = 0 \;; \; y = 7{,}19 \cdot 10^{-5}$$

Concentrația ionilor benzoat scade de $\frac{x}{y} = 50$ ori.

2. Volume egale de cîte 10 cm³ din soluții 0,01 molare de acid acetic și hipocloros sînt amestecate și diluate pînă la un volum total de 100 cm³. Constanta de disociere a acidului acetic este $K_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ iar a acidului hipocloros $K_2 = 3{,}7 \cdot 10^{-5}$. Calculați:

a) pH-ul soluției diluate care conține acid acetic și hipocloros;

b) gradul de disociație electrolitică a fiecăruia din acizi din soluția diluată;

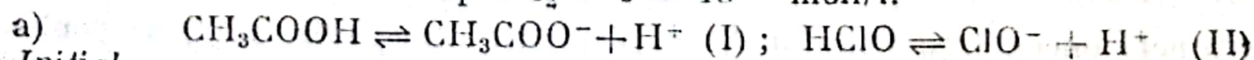
c) gradul de disociație electrolitică a acidului hipocloros în cazul în care soluția diluată nu conține acid acetic.

Olimpiada Internațională de Chimie 1973

R. Prin diluare, concentrațiile celor doi acizi scad de 10 ori:

$$c_1 = c_2 = c = 10^{-3} \text{ moli/l.}$$

a)



	$CH_3COOH \rightleftharpoons$	CH_3COO^-	$+H^+$ (I);	$HClO \rightleftharpoons$	ClO^-	$+ H^+$ (II)
Inițial (moli/l):	c	0	0	c	0	0
La echilibru (moli/l):	$c(1-\alpha_1)$	$c\alpha_1$	$c\alpha_1$	$c(1-\alpha_2)$	$c\alpha_2$	$c\alpha_2$

Ionii de hidrogen se formează atît prin disocierea acidului acetic (I) cît și a acidului hipocloros (II):

$$[H^+] = c \cdot \alpha_1 + c \cdot \alpha_2 = c(\alpha_1 + \alpha_2) \quad (1)$$

$$K_1 = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{c\alpha_1 \cdot c(\alpha_1 + \alpha_2)}{c(1 - \alpha_1)} = \frac{c\alpha_1(\alpha_1 + \alpha_2)}{1 - \alpha_1} \approx c\alpha_1(\alpha_1 + \alpha_2) \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{[ClO^-][H^+]}{[HClO]} = \frac{c\alpha_2(\alpha_1 + \alpha_2)}{1 - \alpha_2} \approx c\alpha_2(\alpha_1 + \alpha_2) \quad (3)$$

(CH_3COOH și HClO fiind acizi slabi, rezultă $\alpha_1 \ll 1$, $\alpha_2 \ll 1$)

$$K_1 + K_2 = c(\alpha_1 + \alpha_2)^2 \quad (4)$$

$$c(K_1 + K_2) = c^2(\alpha_1 + \alpha_2)^2 = [H^+]^2$$

$$[H^+] = \sqrt{c(K_1 + K_2)};$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\frac{1}{2}\lg c(K_1 + K_2) = 3,32$$

b) din relațiile (2) și (3) se găsește:

$$\alpha_1 = \frac{K_1}{c(K_1 + K_2)} = 0,134$$

$$\alpha_2 = \frac{K_2}{c(K_1 + K_2)} = 0,275 \cdot 10^{-3}$$

c) cînd soluția conține numai HClO, există numai echilibrul (II):

$$K_2 = \frac{c(\alpha_2')^2}{1 - \alpha_2'} \approx c(\alpha_2')^2, \text{ de unde } \alpha_2' = \sqrt{\frac{K_2}{c}} = 6,0 \cdot 10^{-3}$$

Se observă că în prezența CH_3COOH, gradul de disociație al HClO scade de $\frac{6,0 \cdot 10^{-3}}{0,275 \cdot 10^{-3}} = 21,82$ ori.

5.1.3. Hidroliza sărurilor

Se numește hidroliză reacția dintre ionii unei sări și ionii apei:



$$BA + HOH \rightleftharpoons HA + BOH$$

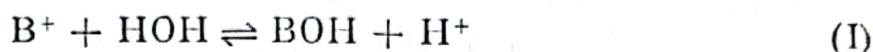
Dacă există diferență între gradul de disociație al acidului HA și al bazei BOH care se obțin în urma hidrolizei, ionii H^+ ($HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$) vor avea o concentrație diferită de a ionilor HO^-($BOH \rightleftharpoons B^+ + HO^-$).

Are loc o variație a concentrației ionilor H^+ sau HO^-, *p*H-ul soluției se va modifica.

Sărurile fără hidroliză sînt cele rezultate la neutralizarea unui acid tare cu o bază tare.

Sărurile cu hidroliză sînt cele care rezultă cel puţin dintr-un acid sau o bază parţial disociate, şi se împart în trei clase :

— Săruri ale acizilor tari cu o bază slabă :



$$B^+ + HOH \rightleftharpoons BOH + H^+ \qquad (I)$$

— Săruri ale acizilor slabi cu o bază tare



$$A^- + HOH \rightleftharpoons HA + HO^- \qquad (II)$$

— Săruri ale acizilor slabi cu o bază slabă



$$(B^+ + A^-) + HOH \rightleftharpoons BOH + HA \qquad (III)$$

Determinarea expresiei constantei de hidroliză şi concentraţia ionilor de hidrogen în aceste soluţii. Dat fiind analogia dintre echilibrele (I) şi (II), ele se vor trata împreună :



$$B^+ + HOH \rightleftharpoons BOH + H^+ \quad (I); \qquad A^- + HOH \rightleftharpoons HA + HO^- \quad (II)$$

Constanta de hidroliză este, neglijînd variaţia concentraţiei apei :

$$K_h = \frac{[BOH]\cdot[H^+]}{[B^+]} \quad ; \qquad K_h = \frac{[HA]\cdot[HO^-]}{[A^-]}$$

de unde :

$$K_h = \frac{[BOH]\cdot[H^+]}{[B^+]}\cdot\frac{[HO^-]}{[HO^-]} = \frac{P_w}{K_b} \quad ; \qquad K_h = \frac{[HA]\cdot[HO^-]}{[A^-]}\cdot\frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{P_w}{K_a}$$

$$\left(\text{Deoarece } P_w = [H^+][HO^-],\ K_b = \frac{[B^+]\cdot[HO^-]}{[BOH]};\ K_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]}\right)$$

Dacă c este concentraţia iniţială a sării, rezultă :

$$[BOH] = [H^+] \qquad\qquad [HA] = [HO^-]$$

$$[B^+] = c - [BOH] = c - [H^+] \quad ; \quad [A^-] = c - [HA] = c - [HO^-]$$

$$K_h = \frac{[BOH]\cdot[H^+]}{[B^+]} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]} = \frac{P_w}{K_b} \quad ; \quad K_h = \frac{[HA]\cdot[HO^-]}{[A^-]} = \frac{[HO^-]^2}{c - [HO^-]} = \frac{P_w}{K_a}$$

$$[H^+]^2 + \frac{P_w}{K_b}[H^+] - \frac{P_w}{K_b}c = 0 \quad ; \quad [HO^-]^2 + \frac{P_w}{K_a}[HO^-] - c\frac{P_w}{K_a}c = 0$$

$$[H^+] = \frac{-\frac{P_w}{K_b} + \sqrt{\frac{P_w^2}{K_b^2} + \frac{4cP_w}{K_b}}}{2} \quad (1)\ ; \qquad \frac{P_w^2}{[H^+]^2} + \frac{P_w}{K_a}\cdot\frac{P_w}{[H^+]} - c\frac{P_w}{K_a} = 0$$

$$[H^+]^2 - \frac{P_w}{c}[H^+] - \frac{K_a \cdot P_w}{c} = 0$$

$$[H^+] = \frac{\frac{P_w}{c} + \sqrt{\frac{P_w^2}{c^2} + \frac{4K_aP_w}{c}}}{2} \qquad (2)$$

În cazul reacţiei (III) rezultă:

$$K_h = \frac{[HA][BOH]}{[B^+][A^-]} = \frac{[HA][BOH]}{[B^+][A^-]} \cdot \frac{[H^+][HO^-]}{[H^+][HO^-]} = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]} \cdot \frac{[BOH]}{[B^+][HO^-]} \cdot$$

$$\cdot [H^+][HO^-] = \frac{P_w}{K_a \cdot K_b}$$

Se observă că deoarece $[A^-] = [B^+]$, rezultă $[HA] = [BOH]$.

$$[A^-] = \frac{K_a[HA]}{[H^+]}; \quad [B^+] = \frac{K_b[BOH]}{[HO^-]}$$

$$\frac{K_a[HA]}{[H^+]} = \frac{K_b[BOH]}{[HO^-]} \Rightarrow \frac{[H^+]}{[HO^-]} = \frac{K_a}{K_b};$$

$$\frac{[H^+]}{\frac{P_w}{[H^+]}} = \frac{K_a}{K_b}.$$

De unde: $[H^+] = \sqrt{\frac{P_w \cdot K_a}{K_b}}$. (3)

1. Aranjaţi în ordinea creşterii pH-ului soluţiile apoase diluate, de aceeaşi molaritate, ale compuşilor următori: KNO_3, NH_4OH, $NaIO_3$, H_2SO_4, $N_2H_5ClO_4$, $HCOONa$, KIO_4, HF, KOH, NH_4ClO_4.

Constantele de disociaţie necesare rezolvării sînt: $K_{HF} = 7{,}2 \cdot 10^{-4}$; $K_{HCOOH} = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$; $K_{HIO_3} = 0{,}167$; $K_{HIO_4} = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$; $K_{NH_4OH} = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$; $K_{N_2H_5OH} = 3{,}0 \cdot 10^{-6}$.

R. P. Ungară 1975

R. Compuşii respectivi se împart în:

a) acizi (H_2SO_4, HF);

$$[H^+]_{H_2SO_4} > [H^+]_{HF}, \; pH(H_2SO_4) < pH(HF);$$

b) baze (KOH, NH_4OH):

$$[HO^-]_{KOH} > [HO^-]_{NH_4OH}, \; [H^+]_{KOH} < [H^+]_{NH_4OH};$$
$$pH(KOH) > pH(NH_4OH).$$

c) săruri : — ale acizilor tari cu baze tari : KNO_3 (fără hidroliză), $pH = 7$;
— ale acizilor tari cu baze slabe : $N_2H_5ClO_4$, NH_4ClO_4 (cu hidroliză acidă), pH-ul va fi cu atît mai mic cu cît K_a va fi mai mare decît K_b;
— ale acizilor slabi cu baze tari : $NaIO_3$, HCOONa, KIO_4 (hidroliză bazică).

Ordinea cerută este, conform celor arătate mai sus, următoarea : H_2SO_4, HF, $N_2H_5ClO_4$, NH_4ClO_4, KNO_3HaIO_3, $NaIO_4$, HCOONa, NH_4OH, KOH (se puteau aplica eventual ecuaţiile stabilite mai înainte pentru o concentraţie oarecare, de exemplu $c = 0{,}1$ moli/litru).

2. În 750 cm^3 apă la 20°C se dizolvă 0,6 moli sare hidrolizabilă rezultată la interacţia unui acid tare cu o bază slabă. pH-ul soluţiei parţial hidrolizate este 5,54. (Produsul ionic al apei la 20°C este $P_w = 0{,}72 \cdot 10^{-14}$ $mol^2 \cdot l^{-2}$). Care este constanta de disociaţie a bazei ?

R. D. Germană 1976

R. $c = \dfrac{0{,}6}{0{,}75} = 0{,}8$ moli/l.

Din ecuaţia

$$[H^+]^2 + \frac{P_w}{K_b}[H^+] - \frac{P_w}{K_b}c = 0$$

rezultă :

$$K_b = \frac{P_w(c - 10^{-pH})}{10^{-2pH}} = 6{,}925 \cdot 10^4.$$

3. Calculaţi pH-ul unei soluţii $0{,}1N$ de acetat de amoniu la 25°C, cunoscînd $K_{CH_3COOH} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $K_{NH_4OH} = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$ mol/l ; $P_w = 1{,}1 \cdot 10^{-14}$ $mol^2 \cdot l^{-2}$.

R. D. Germană 1976

R. Acetatul de amoniu este sarea unui acid slab (CH_3COOH) cu o bază slabă (NH_4OH) :

$$[H^+] = \frac{P_w \cdot K_a}{K_b} = 1{,}04 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = -\lg[H^+] = 6{,}98.$$

4. Calculaţi pH-ul soluţiei de $NaHCO_3$, ştiind că ionul HCO_3^- are proprietăţi amfotere :


$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \quad (I); \quad K_I = 4{,}31 \cdot 10^{-7}$$


$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \quad (II); \quad K_2 = 5{,}61 \cdot 10^{-11}$$

R. P. Bulgaria 1973

R. În soluţia de $NaHCO_3$ au loc echilibrele simultane:



$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \qquad (II); \quad K_2$$



$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad (I'); \quad K_1' = \frac{1}{K_1}$$

Fie c moli/l concentraţia iniţială a HCO_3^-; x moli/l HCO_3^- vor reacţiona după reacţia (II), iar y moli/l după reacţia (I'). Concentraţiile la echilibru sînt:

$$[HCO_3^-] = c - x - y;\ [CO_3^-] = x;\ [H^+] = x - y;\ [H_2CO_3] = y$$

$$K_2 = \frac{[CO_3][H^+]}{[HCO_3^-]} = \frac{x(x-y)}{x - x - y};\quad \frac{1}{K_1} = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-][H^+]} = \frac{y}{(c - x + y)(x - y)}$$

Din relaţiile de mai sus se obţine:

$$[H^+] = x - y = \frac{K_1K_2c}{c + K_1}$$

Pentru soluţii nu prea diluate $c \gg K_1$, deci

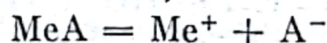
$$[H^+] \approx \sqrt{\frac{K_1K_2c}{c}} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$

Numeric: $[H^+] = 4{,}31 \cdot 5{,}61 \cdot 10^{-9} = 4{,}917 \cdot 10^{-9}$; $pH = 8{,}3083$.

Soluţii tampon. Se numeşte soluţie tampon o soluţie în care se pot adăuga ioni H^+ sau HO^- fără ca pH-ul ei să varieze sensibil. Soluţiile tampon sînt formate fie din amestecul unui acid slab cu o sare a sa complet disociată (pH slab acid) sau dintr-o bază slabă şi o sare a sa complet disociată, de exemplu $NH_4^+ + NH_4Cl$ (pH slab bazic).

5. Să se calculeze concentraţia ionilor de hidrogen într-un amestec tampon format din acidul slab HA şi sarea sa complet disociată MeA.

R. Fie c_s, respectiv c_a, concentraţia iniţială a sării MeA şi respectiv a acidului HA (în moli/l). În soluţie au loc disocierile:



$$MeA = Me^+ + A^-$$



$$A^- + HOH \rightleftharpoons HA + HO^- \qquad \text{(se formează } x \text{ moli/l HA)}$$



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad \text{(se disociază } y \text{ moli/l HA)}$$

Concentraţiile la echilibru vor fi:

$$[A^-] = c_s - x + y;\ [HA] = c_a + x - y;\ [HO^-] = x;\ [H^+] = y.$$

Din relaţiile:

$$P_w = [H^+][HO^-] = y \cdot x;\ K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{y(c_s - x + y)}{c_a + x - y}$$

se obţine ecuaţia:

$$[H^+]^3 + (c_s + K_a)[H^+]^2 - (P_w + c_aK_a)[H^+] - K_aP_w = 0 \qquad (1)$$

— în soluţii acide nu prea diluate în HA şi MeA ($c_a \gg [HO^-]$; $c_s \gg [HO^-]$) avem :

$$[HA] \simeq c_a - y;\ [A^-] \simeq c_s + y;\ K_a = \frac{y(c_s + y)}{c_a - y}:$$

$$[H^+]^2 + (c_s + K_a)[H^+] - c_a K_a = 0 \qquad (2)$$

$$[H^+] = \frac{-(c_s + K_a) + \sqrt{(c_s + K_a)^2 + 4c_a K_a}}{2}$$

— dacă $c_a \gg [H^+]$, $c_s \gg [H^+]$, rezultă $[HA] \cong c_a + x$; $[A^-] = c_s - x$;

$$K_a = \frac{y(c_s - x)}{c_a + x}$$

$$c_s[H^+]^2 - (P_w + c_a K_a)[H^+] - K_a P_w = 0 \qquad (3)$$

$$[H^+] = \frac{(P_w + c_a K_a) + \sqrt{(P_w + c_a K_a)^2 - 4K_a P_w}}{2c_s}$$

6. Să se stabilească ecuaţia de calcul a concentraţiei ionilor de hidrogen într-un amestec tampon: a) BOH + BA, b) HA + MeA. (Indicaţie : vezi [9], p. 106—108).

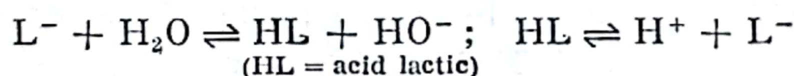
7. Constanta de disociere a acidului lactic la 25°C este $K_a = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Se prepară o soluţie tampon conţinînd 1 mol/l acid lactic şi 0,8 mol/l sare de sodiu a acidului lactic. Se cere :

a) pH-ul soluţiei tampon la 25°C ;

b) schimbarea pH-ului la adăugarea a 0,5 moli de NaOH solid, anhidru (volumul soluţiei rămîne acelaşi).

R. D. Germană 1976

R. a) Reacţii : $NaL = Na^+ + L^-$



$$L^- + H_2O \rightleftharpoons HL + HO^-;\quad HL \rightleftharpoons H^+ + L^-$$

(HL = acid lactic)

Se aplică ecuaţia (2) de la problema 5.1.3—5 ($c_s = 0{,}8$ moli/l, $c_a = 1$ mol/l).

$$[H^+]^2 + (0{,}8 + 1{,}4 \cdot 10^{-4})[H^+] - 1{,}4 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[H^+] = 1{,}75 \cdot 10^{-4} \Rightarrow pH = 3{,}75.$$

b) la adăugarea a 0,5 moli NaOH la 1 litru soluţie, mai rămîn 1 — 0,5 = 0,5 moli/l acid lactic, formîndu-se încă 0,5 moli/l NaL :

$$[H^+]_f^2 + (0{,}8 + 0{,}5 + 1{,}4 \cdot 10^{-4})\ [H^+]_f - 0{,}5 \cdot 1{,}4 \cdot 10^{-4} = 0$$

$$[H^+]_f = 5{,}38 \cdot 10^{-5} \Rightarrow pH_f = 4{,}27 \quad (\Delta pH = 0{,}52).$$

8. Se dă o soluţie 0,1*N* de acid acetic. Se cere : a) gradul de disociere al acidului ; b) *p*H-ul soluţiei ; c) *p*H-ul soluţiei după neutralizare în proporţie de 80% cu soluţie 0,1*N* de NaOH. Se dă constanta de disociaţie a acidului $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

R. S. România 1974

R. a) $K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \cong c\alpha^2$; $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = 1,34 \cdot 10^{-3}$;

b) $pH = -\lg[H^+] = -\lg c\alpha = 1,372$;

c) După neutralizarea a *V* litri de acid acetic 0,1*N* volumul soluţiei devine $V + 0,8V = 1,8V$ litri. Concentraţiile la echilibru sînt :

$$c_a = [CH_3COOH] = \frac{0,1 - 0,1 \cdot V \cdot \frac{80}{100}}{1,8V} = \frac{0,02}{1,8} = \text{moli/l (excesul de acid)};$$

$$c_s = [CH_3COONa] = \frac{0,1 \cdot V \cdot \frac{80}{100}}{1,8V} = \frac{0,08}{1,8}\ \text{moli/l};$$

$$[H^+]^2 + \left(\frac{0,08}{1,8} + 1,8 \cdot 10^{-5}\right)[H^+] - \frac{0,02}{1,8} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5} = 0;$$

$$[H^+] = 2,76 \cdot 10^{-3} \Rightarrow pH = 2,56.$$

5.1.4. Proprietăţile soluţiilor de electroliţi

1. Să se stabilească relaţia generală ce există între gradul de disociere α al unui electrolit şi coeficientul izotonic *i* (factorul lui van't Hoff).

R. Unele proprietăţi ale soluţiilor (presiunea de vapori, presiunea osmotică, creşterea punctului de fierbere etc.) sînt funcţei de numărul de particule dizolvate (proprietăţi coligative). S-a observat experimental că soluţiile electroliţilor nu verifică legile soluţiilor amintite mai sus, abateri care s-au explicat prin disocierea electrolitică în ioni a electroliţilor (creşte astfel numărul de particule).

Reacţia :	Electrolit $\rightleftharpoons$	*n* ioni
Iniţial (moli) :	1	0
La echilibru (moli) :	$1-\alpha$	$n\alpha$
Total particule la echilibru (moli) :	$1+(n-1)\alpha$	

$$i = \frac{\text{nr. de particule din soluţie}}{\text{nr. molecule introduse iniţial}} = \frac{[1+(n-1)\alpha]\mathcal{N}}{\mathcal{N}} = 1 + (n-1)\alpha.$$

2. S-a determinat experimental că soluţia care conţine 0,2 g hidroxid de sodiu în 50 g apă îngheaţă la −0,338°C. Să se determine gradul de disociere al hidroxidului de sodiu (se cunoaşte pentru apă $K_c = 1,86$).

R. Scăderea teoretică a punctului de congelare a soluţiei faţă de solventul pur este dată de relaţia

$$\Delta t_t = K_c \frac{1000}{M} \cdot \frac{g_d}{g_s} \quad (1)$$

Pentru electroliţi relaţia (1) devine:

$$\Delta t_{exp} = i \cdot \Delta t_t = i K_c \frac{1000}{M} \cdot \frac{g_d}{g_s} = [1 + (n - 1)] K_c \frac{1000}{M} \cdot \frac{g_d}{g_s} \quad (2)$$

Deoarece NaOH disociază în 2 ioni, Na^+ şi HO^-, $n = 2$, rezultă: $\alpha = 0,8172$ (81,72%).

3. La 18°C, soluţia apoasă de concentraţie $c_M = 0,05$ moli/l a unei halogenuri de metal alcalino-pămîntos are o presiune osmotică $\pi = 2,935$ atm. Să se determine gradul (aparent) de disociaţie a halogenurii.

R. Halogenurile metalelor alcalino-pămîntoase sînt compuşi ionici (electroliţi):

$$\pi = i\pi_t = i c_M RT \; ; \; i = \frac{\pi}{c_M RT} = 2,46$$

Prin disocierea halogenurii $MeCl_2$ se formează 2 ioni Cl^- şi 1 ion Me^{2+}, $n = 3$.

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} = \frac{2,46 - 1}{3 - 1} = 0,73 \; (73\%)$$

4. Care este concentraţia molară a unei soluţii apoase de glucoză, dacă această soluţie este izotonică* cu o soluţie 0,5M de clorură de calciu, care are la aceeaşi temperatură gradul de disociaţie electrolitică $\alpha = 65,4\%$?

R. P. Bulgaria 1973

R. Presiunea osmotică a soluţiei de glucoză este:

$$\pi = cRT \quad (1)$$

iar a celei de $CaCl_2$:

$$\pi = ic'RT \quad (2)$$

Din egalitatea expresiilor (1) şi (2) se obţine

$$\pi = cRT = ic'RT$$

De unde:

$$c = ic' = c'[\alpha(n - 1) + 1] = 2,308 \text{ moli/l } (n = 3)$$

---

* Cu aceeaşi presiune osmotică.

5. Într-o soluţie cu concentraţia c moli/l, un electrolit A_xB_y are gradul de disociere α. Care este numărul total de particule de electrolit din V cm^3 soluţie ?

R. Numărul total de particule este : $cV\ 10^{-3}[1 + \alpha(x + y - 1)]\pi$.

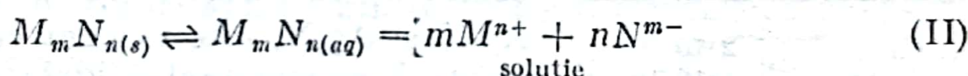
5.2. Produsul de solubilitate

La introducerea în apă a unui electrolit M_mN_n, compusul trece în soluţie (se dizolvă) pînă cînd viteza reacţiei de dizolvare devine egală cu viteza reacţiei inverse, de precipitare (trecere din soluţie în faza solidă). Se stabileşte astfel un echilibru între substanţa solidă şi soluţie, soluţia numindu-se în acest caz saturată.



$$M_mN_{n(s)} \rightleftharpoons M_mN_{n(aq)} \qquad \text{(I)}$$

Electroliţii greu solubili, avînd soluţiile saturate foarte diluate, pot fi consideraţi complet disociaţi în ioni :



$$M_mN_{n(s)} \rightleftharpoons M_mN_{n(aq)} = \underset{\text{soluţie}}{mM^{n+} + nN^{m-}} \qquad \text{(II)}$$

Fiind vorba de un echilibru heterogen lichid-solid, constanta de echilibru va depinde numai de concentraţiile din faza lichidă

$$K_{II} = [M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n = P_s \qquad (1)$$

Expresia (1) este numită produs de solubilitate.

Relaţia solubilitate — produs de solubilitate.* Într-o soluţie saturată de M_mN_n (s moli/l) concentraţiile ionilor sînt : $[M^{n+}] = ms$; $[N^{m-}] = ns$. Deci :

$$P_s = [M^{n+}]^m[N^{m-}]^n = (ms^m)\ \ (ns)^n = m^m \cdot n^n \cdot s^{m+n}$$

de unde :

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}} \qquad (2)$$

1. Să se completeze căsuţele goale ale următorului tabel :

	$BaSO_4$	MgF_2	Hg_2I_2	Na_3AlF_6	$Fe(OH)_3$	Bi_2S_3
P_s	$1 \cdot 10^{-10}$	$6,3 \cdot 10^{-9}$		$1,6 \cdot 10^{-9}$		
s			$6,83 \cdot 10^{-5}$		$2 \cdot 10^{-10}$	$1,56 \cdot 10^{-15}$

* Concentraţia molară a soluţiei saturate, notată cu s.

R. $P_s = [Ba^{2+}]\cdot[SO_4^{2-}] = s\cdot s = s^2$; $s = \sqrt{P_s} = 10^{-5}$

$P_s = [Mg^{2+}]\cdot[F^-]^2 = s(2s)^2 = 4s^3$; $s = \sqrt[3]{\frac{P_s}{4}} = 1,16\cdot 10^{-3}$

$(Hg_2I_2 \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2I^-) . P_s = 4s^3 = 12,74\cdot 10^{-12}$

$P_s = [Na^+]^3\cdot[AlF_6] = (3s)^3 s = 27s^4$; $s = \sqrt[4]{\frac{P_s}{27}} = 0,877$

$P_s = [Fe^{3+}]\cdot[HO^-]^3 = s\cdot(3s)^3 = 27s^4 = 4,32\cdot 10^{-38}$

$P_s = [Bi^{3+}]^2\cdot[S^{2-}]^3 = (2s)^2(3s)^3 = 108\cdot s^5 = 9,97\cdot 10^{-73}$

2. Sub forma cărei combinații are loc precipitarea cea mai completă a ionului Ag^+? Se dă:

Tabelul 8

Sarea	Produsul de solubilitate, P_s
AgCl	$2\cdot 10^{-10}$
AgSCN	$1\cdot 10^{-12}$
AgBr	$3\cdot 10^{-13}$
AgI	$9\cdot 10^{-17}$
Ag_2CrO_4	$2\cdot 10^{-12}$
$AgIO_3$	$5\cdot 10^{-8}$
Ag_3AsO_3	$5\cdot 10^{-19}$
Ag_2S	$2\cdot 10^{-51}$
Ag_2SO_4	$8\cdot 10^{-6}$
Ag_3PO_4	$2\cdot 10^{-18}$
Ag_2CO_3	$8\cdot 10^{-12}$

R. Precipitarea este cu atît mai completă cu cît concentrația ionului Ag^+ este mai mică în soluție (cu cît s este mai mic). Nu este însă necesar să calculăm s pentru fiecare sare; observînd că sărurile sînt de 3 tipuri: AgX, Ag_2X și Ag_3X, este evident că pentru același tip de sare, solubilitatea minimă o va avea sarea cu P_s-ul cel mai mic:

— AgI pentru tipul AgX: $P_s = 9\cdot 10^{-17}$;
$s = \sqrt{9\cdot 10^{-17}} = 9,5\cdot 10^{-9}$;

— Ag_2S pentru tipul Ag_2X: $P_s = 2\cdot 10^{-21}$;
$s = \sqrt[3]{\frac{P_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{2\cdot 10^{-51}}{4}} = 6\cdot 10^{-18}$

— Ag_3AsO_4 pentru tipul Ag_3X: $P_s = 5\cdot 10^{-19}$; $s = \sqrt[4]{\frac{P_s}{27}} =$
$= 1,17\cdot 10^{-5}$.

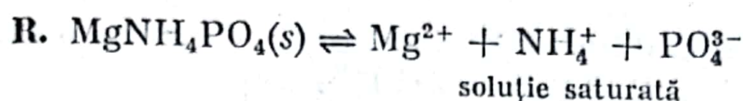
Precipitarea cea mai completă a Ag^+ se realizează deci sub formă de Ag_2S.

3. Care trebuie să fie concentrația minimă a anionului S^{2-} pentru ca să înceapă precipitarea ZnS dintr-o soluție 0,1*M* de ioni Zn^{2+}? Produsul de solubilitate al ZnS este: $P_s = 1,2\cdot 10^{-23}$ $mol^2\cdot l^{-2}$.

R. S. Cehoslovacă 1977

R. $P_s = [Zn^{2+}][S^{2-}]$; $[S^{2-}] = \frac{P_s}{[Zn^{2+}]} = 1,2\cdot 10^{-24}$ moli/l.
(nu s-a ținut seama de hidroliza ionului S^{2-}).

4. Produsul de solubilitate al $MgNH_4PO_4$ este $P_s = 2,5\cdot 10^{-13}$. Care este solubilitatea sării?



R. $MgNH_4PO_4(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-}$

soluţie saturată

$P_s = [Mg^{2+}][NH_4^+][PO_4^{3-}] = s^3$; $s = \sqrt[3]{P_s} = 6{,}33 \cdot 10^{-3}$ moli/l.

5. Produsul de solubilitate al $Pb_3(PO_4)_2$ este $P_s = 1{,}5 \cdot 10^{-32}$. Să se calculeze solubilitatea sării şi concentraţia ionilor Pb^{2+} şi PO_4^{3-} în soluţia saturată (mol/l şi g/l).

R. Se aplică formula (2), p. 135

$$s = \sqrt[5]{\frac{P_s}{2^2 \cdot 3^3}} = \sqrt[5]{\frac{P_s}{108}} = 1{,}07 \cdot 10^{-6} \text{ moli/l } (8{,}67 \cdot 10^{-4} \text{ g/l})$$

$$[Pb^{2+}] = 3s = 3{,}21 \cdot 10^{6} \text{ ion-g/l } (1{,}1 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}) ;$$

$$[PO_4^{3-}] = 2s = 2{,}14 \cdot 10^{-6} \text{ ion-g/l } (2{,}03 \cdot 10^{-5} \text{ g/l}).$$

6. Să se determine volumul minim de apă necesar pentru a dizolva q grame electrolit greu solubil A_mB_n. Se dă: masa moleculară M şi produsul de solubilitate P_s ale substanţei.

R. Volumul minim de apă se utilizează pentru obţinerea unei soluţii saturate. Solubilitatea compusului fiind $s = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}}$ moli/l, rezultă că într-un litru de soluţie saturată vor fi $s \cdot M$ grame. Prin urmare, q grame de substanţă se vor găsi în $\frac{q}{s \cdot M}$ litri soluţie saturată. Această soluţie fiind foarte diluată ($\rho = 1$) rezultă:

$$V_{apă} \text{ minim} = V_{sol \cdot sat};$$

Deci:

$$V_{apă} \text{ minim} = \frac{q}{s \cdot M} = \frac{q}{M} \sqrt[m+n]{\frac{m^m \cdot n^n}{P_s}}.$$

7. Să se arate dacă se formează precipitat de $PbCl_2$ dacă la o soluţie $0{,}3N$ de $Pb(NO_3)_2$ se adaugă un volum egal de soluţie $0{,}5N$ de KCl. Produsul de solubilitate al $PbCl_2$ este $P_s = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$.

R. Concentraţia molară iniţială a $Pb(NO_3)_2$ este $c_M = \frac{c_N}{2} = 0{,}15$. La amestecarea soluţiilor, volumul se dublează, concentraţiile scad deci de 2 ori: $[Pb(NO_3)_2] = 0{,}075$; $[KCl] = 0{,}25$. Pentru ca să înceapă precipitarea, trebuie ca în soluţie concentraţia ionului Pb^{2+} să fie mai mare sau egală decît concentraţia Pb^{2+} în soluţia saturată:

$$[Pb^{2+}]_{sat} = \frac{P_s}{[Cl^-]^2} = \frac{2{,}3 \cdot 10^{-4}}{[KCl^-]^2} = \frac{2{,}3 \cdot 10^{-4}}{(0{,}25)^2} = 3{,}68 \cdot 10^{-3}$$

Deci $[Pb^{2+}]_{sol} = [Pb(NO_3)_2] = 0{,}075 > [Pb^{2+}]_{sat}$ (se va forma precipitat).

8. Să se calculeze solubilitatea AgCl : a) în apă ; b) într-o soluţie $2 \cdot 10^{-2}\ M$ de NaCl. Se dă : $P_s(\text{AgCl}) = 2 \cdot 10^{-10}$.

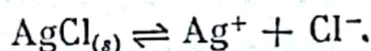
R. a) $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s = \sqrt{P_s} = 1{,}41 \cdot 10^{-5}$.

b) se ţine seama de efectul ionului comun. În soluţie există ioni Cl^- atît din disocierea AgCl cît şi a NaCl :

$$[\text{Cl}^-] = s' + 0{,}02\ ;\quad [\text{Ag}^+] = s' = \frac{P_s}{[\text{Cl}^-]} = \frac{2 \cdot 10^{-10}}{s' + 0{,}02}$$

$$(s')^2 + 0{,}02s' - 2 \cdot 10^{-10} = 0\ ;\ s' \approx 1 \cdot 10^{-8}$$

A avut loc, cum era de aşteptat, retrogradarea echilibrului



$$\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-.$$

9. La adăugarea cîtorva picături de soluţie de acid clorhidric la o soluţie saturată de AgCl, soluţia se tulbură, dar dacă se adaugă o cantitate mare de soluţie de acid clorhidric, soluţia devine din nou transparentă. Explicaţi acest fenomen.

Olimpiadă U.R.S.S.

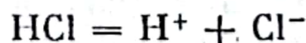
R. $P_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \text{const.}$

La adăugarea HCl în soluţie, concentraţia ionului Cl^- creşte iar a ionului Ag^+ trebuie să scadă, conform relaţiei : $[\text{Ag}^+] = \dfrac{P_s}{[\text{Cl}^-]}$. Se mai formează deci o nouă cantitate de precipitate AgCl, producîndu-se tulburarea soluţiei. În exces de ioni Cl^-, acest precipitat se solubilizează datorită formării complexului $[\text{AgCl}_2]^-$.

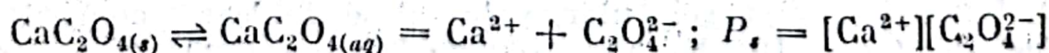
10. Determinaţi concentraţia ionilor de calciu într-o soluţie saturată de oxalat de calciu în soluţie $0{,}1M$ de HCl. Produsul de solubilitate al oxalatului de calciu este $P_s = 1{,}78 \cdot 10^{-9}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$. Constantele de disociere ale acidului oxalic sînt : $K_1 = 3{,}8 \cdot 10^{-2}$ mol/l, $K_2 = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

R. S. Cehoslovacă 1977

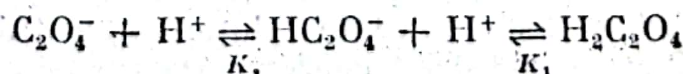
R. În soluţie au loc următoarele disocieri :



$$\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$$

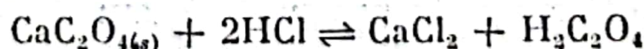


$$\text{CaC}_2\text{O}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_{4(aq)} = \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}\ ;\ P_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$



$$\text{C}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+ \underset{K_2}{\rightleftharpoons} \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+ \underset{K_1}{\rightleftharpoons} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Ecuaţia globală a procesului este :



$$\text{CaC}_2\text{O}_{4(s)} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

sau



$$\text{CaC}_2\text{O}_{4(s)} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \qquad \text{(I)}$$

Constanta de echilibru a procesului (I) este:

$$K_T = \frac{[Ca^{2+}][H_2C_2O_4]}{[H^+]^2} = \frac{[Ca^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]\cdot[H_2C_2O_4]}{[H^+]^2\cdot[C_2O_4^{2-}]} = \frac{P_s}{K_1\cdot K_2}$$

(echilibru heterogen lichid-solid)

Constanta de disociere totală a $H_2C_2O_4$:

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2H^+ + C_2O_4^{2-} \text{ este } K = \frac{[H^+]^2\cdot[C_2O_4^{2-}]}{[H_2C_2O_4]} = K_1K_2.$$

Concentraţiile la echilibru sînt: $[Ca^{2+}] = [H_2C_2O_4] = x$; $[H^+] = 0,1 - 2x$.

$$K_T = \frac{x^2}{(0,1-2x)^2} = \frac{P_s}{K_1\cdot K_2}$$

$$\left(4 - \frac{K_1\cdot K_2}{P_s}\right)x^2 - 0,4x + 0,01 = 0\,;\ [Ca^{2+}] = x = 3,62\cdot10^{-2}\ \text{moli/l},$$

11. O soluţie apoasă cu pH-ul de 0,523 care conţine 10,36 mg/cm³ Pb^{2+} şi 2,8 mg/cm³ Fe^{2+} este tratată pînă la saturare cu hidrogen sulfurat. Din această soluţie precipită PbS şi/sau FeS? Produsul de solubilitate al PbS este $P_s = 1,0\cdot10^{-28}$ mol²·l⁻² iar al FeS este $P_s' = 1,0\cdot10^{-19}$ mol²/l⁻². Constantele de disociaţie parţiale ale H_2S sînt: $K_1 = 1,0\cdot10^{-7}$ mol·l⁻¹ şi $K_2 = 1,3\cdot10^{-13}$ mol·l⁻¹. O soluţie apoasă saturată de H_2S conţine 3,42 g/l H_2S.

R. D. Germană 1976

R. Concentraţiile molare în soluţie sînt:

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-0,523} = 0,299\,;\quad [Pb^{2+}] = \frac{10,36}{207,2} = 5\cdot10^{-2}\,;$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{2,8}{56} = 5\cdot10^{-2}\,;$$

$$[H_2S] = \frac{3,42}{34} \approx 0,1\ \text{moli/l}.$$

Pentru a se putea stabili dacă are loc precipitarea cationilor trebuie comparată concentraţia lor în soluţie cu cea corespunzînd soluţiei saturate:

$$[Pb^{2+}]_{sat} = \frac{P_s}{[S^{2-}]}\,;\ [Fe^{2+}]_{sat} = \frac{P_s'}{[S^{2-}]}.$$

Concentraţia ionului S^{2-} se determină folosind relaţiile (1), ..., (4) din problema 5.1.1.—4.

$$Z = [S^{2-}] = \frac{K_1K_2c_M}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \approx \frac{K_1K_2c_M}{[H^+]^2} = 1,45\cdot10^{-20}$$

(deoarece K_1 şi K_2 sînt neglijabile faţă de $[H^+]$, iar $c_M = [H_2S] = 0{,}1$)

$$[Pb^{2+}]_{sat} = \frac{P_s}{[S^{2-}]} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-28}}{1{,}45 \cdot 10^{-20}} = 6{,}89 \cdot 10^{-7} \text{ ion-g/l}$$

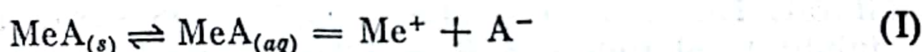
$$[Fe^{2+}]_{sat} = \frac{P'_s}{[S^{2-}]} = \frac{1 \cdot 10^{-19}}{1{,}45 \cdot 10^{-20}} = 6{,}89 \cdot 10^{-2} \text{ ion-g/l.}$$

Deci : $[Pb^{2+}] > [Pb^{2+}]_{sat}$, va precipita PbS ;
$[Fe^{2+}] < [Fe^{2+}]_{sat}$, nu va precipita FeS.

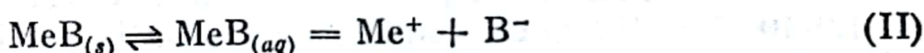
12. Două săruri greu solubile în apă ale unor acizi organici HA şi HB cu un metal monovalent Me formează o soluţie saturată într-un sistem tampon cu un pH cunoscut. Să se stabilească ecuaţia cu care se calculează concentraţia totală a metalului monovalent, considerînd cunoscute produsele de solubilitate ale celor două săruri P_{s_A} şi P_{s_B}, precum şi constantele de disociaţie K_A şi K_B ale acizilor.

Olimpiada Internaţională de Chimie 1977

R. În soluţie au loc simultan echilibrele :



$$MeA_{(s)} \rightleftharpoons MeA_{(aq)} = Me^+ + A^- \qquad \text{(I)}$$



$$MeB_{(s)} \rightleftharpoons MeB_{(aq)} = Me^+ + B^- \qquad \text{(II)}$$

În prezenţa ionilor H^+ au loc procesele :



$$A^- + H^+ \rightleftharpoons HA \qquad \text{(III)}$$



$$B^- + H^+ \rightleftharpoons HB \qquad \text{(IV)}$$

Din echilibrul (I) se formează x moli/l Me^+ şi x moli/l A^-, iar din (II), y moli/l Me^+ şi y moli/l B^-. În procesul (III) se consumă numai z moli/l A^-, iar în procesul (IV) se consumă v moli/l B^-. La echilibru concentraţiile vor fi deci :

$$[Me^+] = x + y \,;\; [A^-] = x - z \,;\; [B^-] = y - v \,;\; [HA] = z \,;$$
$$[HB] = v \,;$$

$[H^+]_f = [H^+]_i - z - v$; deoarece există un sistem tampon, de pH constant, rezultă $[H^+]_f \approx [H^+]_i = 10^{-pH}$.

$$P_{s_A} = [Me^+] \cdot [A^-] = (x + y)(x - z) \qquad (1)$$

$$P_{s_B} = [Me^+] \cdot [B^-] = (x + y)(y - v) \qquad (2)$$

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+](x - z)}{z} \qquad (3)$$

$$K_B = \frac{[H^+](y - v)}{v} \qquad (4)$$

Din (3) şi (4) se obţine $z = \dfrac{x}{\dfrac{K_A}{[H^+]} + 1}$; $v = \dfrac{y}{\dfrac{K_B}{[H^+]} + 1}$, care se introduc

în (1) respectiv (2) :

$$P_{s_A} = x(x+y)\left(1 - \frac{1}{\dfrac{K_A}{[H^+]}+1}\right); \quad P_{s_B} = y(x+y)\left(1 - \frac{1}{\dfrac{K_B}{[H^+]}+1}\right)$$

$$x = \frac{P_{s_A}\left(\dfrac{[H^+]}{K_A}+1\right)}{x+y}; \quad y = \frac{P_{s_B}\left(\dfrac{[H^+]}{K_B}+1\right)}{x+y}$$

Din ultimele relaţii se obţine :

$$[Me^+] = x + y = \sqrt{P_{s_A}\left(\frac{10^{-pH}}{K_A}+1\right) + P_{s_B}\left(\frac{10^{-pH}}{K_B}+1\right)}$$

5.3. Reacţii de oxido-reducere

1. Care este numărul de oxidare a sulfului în compuşii următori : H_2S ; $H_2S_2O_3$; $H_2S_2O_4$; H_2SO_3 ; $H_2S_2O_5$; $H_2S_2O_8$?

R. Se consideră că în aceşti compuşi există întotdeauna, formal, H^+ şi O^{2-}. Formula generală a compuşilor este $H_2S_aO_b$ (a — număr natural, $a \in \mathbf{N}$, $b = 0, 1, 2, \ldots, b \in \mathbf{N}^*$). Fie $x+$ numărul de oxidare al sulfului într-un asemenea compus. Moleculele respective fiind neutre, rezultă că suma sarcinilor pozitive este egală cu suma sarcinilor negative.

Sarcini negative : $2b(O^{2-})$

Sarcini pozitive : $2(H^+) + ax(S^{x+})$, $2 + ax$

Din egalitatea $2b = 2 + ax$, rezultă $x = 2 \cdot \dfrac{b-1}{a}$.

De exemplu, pentru $H_2S_2O_4$ ($a = 2$, $b = 4$) ; $x = 2 \cdot \dfrac{4-1}{2} = 3$. Numărul de oxidare a sulfului în acest compus este $+3(S^{3+})$ etc.

Observaţie. Nu se ia în considerare faptul că unii din compuşi sînt derivaţi ai apei oxigenate, ce conţin deci gruparea peroxi $^-O-O^-$.

2. Stabiliţi starea (numărul) de oxidare a fiecărui element din următorii compuşi : NH_3, N_2H_4, NH_2OH, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3, H_3PO_2, H_3PO_3, H_3PO_4.

Olimpiadă 1971

3. Să se determine numărul de oxidare al elementelor din următorii compuşi : Na_2O_2, $Na_2Cr_2O_7$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, $Na[Al(OH)]_4$, $K_3[Fe(CN)_6]$, K_2MnO_4, H_2MnO_3, FeS_2.

Olimpiadă 1972

4. În ce compus oxigenul prezintă numărul de oxidare +2 ?

R. Oxigenul a suferit în această reacţie transformarea : $O^{0} \xrightarrow{-2e^-} O^{2+}$. Deci oxigenul s-a oxidat (joacă rol de reducător). Acest fapt s-ar putea întîmpla numai în prezenţa unui element mai electronegativ decît el, anume a fluorului. Compusul este OF_2, difluorura de oxigen.

5. Cunoscînd numerele de oxidare ale elementelor componente K(+1), O(2−), Cr(+6), stabiliţi cea mai simplă formulă a substanţei ce conţine potasiu, oxigen şi crom.

R. Fie $K_xCr_yO_z$ (x, y, $z \in N$) formula substanţei. Sarcini negative : $2z$; sarcini pozitive : $x + 6y$. Din egalitatea sarcinilor de semn contrar rezultă :

$$x + 6y = 2z \qquad (1)$$

De unde relaţia :

$$z = 3y + \frac{x}{2} \qquad (1')$$

Pentru ca z să fie natural (întreg şi pozitiv) se impune ca x să fie un număr par : $x = 2n$, $n = 1, 2, 3 \ldots$ Se alege cel mai mic număr par $x = 2$ şi se obţine :

$$z = 3y + 1. \qquad (2)$$

Cele mai mici numere naturale ce satisfac ecuaţia (2) sînt $y = 1$ şi $z = 4$. Cea mai simplă formulă a compusului este deci K_2CrO_4 (pentru $y = 2$ ar rezulta $z = 7$, $K_2Cr_2O_7$).

6. Deduceţi formula substanţei organice cu masa moleculară minimă, în care carbonul are numărul de oxidare zero.

R. Evident, nu poate fi un compus binar (pentru neutralitate electrică ar trebui ca numărul de oxidare al celuilalt element să fie tot zero, imposibil) ci, în cazul cel mai simplu, de unul ternar. Fie $C_xA_yB_z$ formula substanţei (x, y, $z \in N$), a şi b numerele de oxidare ale elementelor A şi respectiv B în acest compus. Substanţa fiind neutră electric, se poate scrie :

$$0 \cdot x + a \cdot y + b \cdot z = 0$$

$$y = -\frac{b}{a} z \qquad (1)$$

Deoarece $y \in N$, este obligatorie una din condiţiile :
b divizibil cu a, sau altfel scris (2)

$$b \equiv 0 \ (\mathrm{mod}\ a) ; \quad z \equiv 0 (\mathrm{mod}\ a) \qquad (2')$$

Atomii A și B trebuie să satureze cele 4 covalențe ale atomului de carbon. Rezultă relația :

$$|a|\cdot y + |b|\cdot z = 4\cdot x \qquad (3)$$

în care $|a|$ și $|b|$ sînt valențele (numere pozitive întregi) atomilor A și B. Masa moleculară a compusului trebuie să fie minimă :

$$12x + yM_A + zM_B = \text{minim} \qquad (4)$$

Formula cea mai simpă se obține cînd compusul conține un singur atom de carbon, $x = 1$. Evident, unul dintre elementele A și B trebuie să fie hidrogenul, elementul organogen cu masa atomică minimă. A = hidrogenul, $a = +1$. Urmează să determinăm pe B dintre elementele ușoare care verifică relațiile (1), (2) sau (2′) și (3). Consultînd sistemul periodic, se alege B = oxigenul. Din (1) și (3) rezultă ($a =$ $= +1$, $b = -2$, $|a| = +1$, $|b| = +2$) :

$$\begin{aligned} y - 2z &= 0 \\ y + 2z &= 4 \end{aligned} \qquad y = 2\,;\; z = 1$$

Formula căutată este CH_2O (aldehida formică).

7. Analiza unei substanțe necunoscute a dat următoarele rezultate : 2,90% N ; 5,81% H ; 66,40% O ; 13,28% S și încă un element $\mathcal{R}$. Determinați acest element și formula substanței.

R. P. Bulgaria 1973

R. Fie $\mathcal{R}$ elementul necunoscut cu masa atomică A. Substanța conține :

$$100 - (2{,}90 + 5{,}81 + 66{,}40 + 13{,}28) = 11{,}61\%\ \mathcal{R}$$

Fie $\mathcal{R}_xN_yH_zO_uS_v$ ($x, y, z, u, v \in \mathbf{N}$) formula substanței. Se poate scrie :

$$\frac{Ax}{11{,}61} = \frac{14y}{2{,}90} = \frac{z}{5{,}81} = \frac{16u}{66{,}40} = \frac{32v}{13{,}28}$$

Se face arbitrar $y = 1$, rezultînd $z = 28$, $u = 20$, $v = 2$. În ipoteza că substanța conține un singur atom de azot, adică la $y = 1$ corespunde o valoare întreagă pentru x, rezultă :

$$A = \frac{14\cdot 11{,}61}{2{,}90x} \approx \frac{56}{x}$$

$$x = 1,\ A = 56\ (\mathcal{R} = \text{Fe})$$

$$x = 2,\ A = 28\ (\mathcal{R} = \text{Si})$$
$$x = 3,\ A = 19\ (\mathcal{R} = \text{F})$$
$$x = 4,\ A = 14\ (\mathcal{R} = \text{N})$$
$$x = 5,\ A \approx 11\ (\mathcal{R} = \text{B})$$

Se exclude evident cazul $\mathcal{R} = N$ (azotul fusese determinat prin analiza inițială). Suma numerelor de oxidare ale elementelor trebuie să fie zero :

$$xn_{\mathcal{R}} + n_N + 28n_H + 20n_O + 2n_S = 0 \qquad (1)$$

Hidrogenul și oxigenul au numerele de oxidare constante +1, respectiv −2. Azotul poate avea $n_N = -3(NH_3,\ NH_4^+), n_N = +3\ (NO_2^-$ etc.), $n = +5(NO_3^-$ etc.). Sulful poate avea $n_S = -2\ (S^{-2})$, $n_S = +4\ (SO_3^{2-})$, $n_S = +6\ (SO_4^{2-})$.

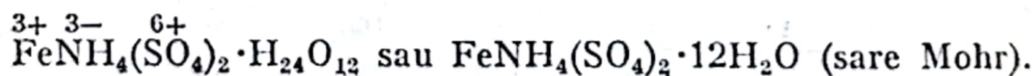
Făcînd abstracție de elementul $\mathcal{R}$ și ținînd seama de diversele modalități de combinate a numerelor de oxidare, sarcina formală a restului moleculei este :

a) $n_N + 28n_H + 20n_O + 2n_S = -3 + 28 - 40 - 4 = -19$
b) $-3 + 28 - 40 + 8 = -7$
c) $-3 + 20 - 40 + 12 = -3$
d) $+3 + 28 - 40 + 8 = -13$
e) $+3 + 28 - 40 + 12 = -1$
f) $+3 + 28 - 40 + 12 = +3$
g) $+5 + 28 - 40 - 4 = -11$
h) $+5 + 28 - 40 + 8 = +1$
i) $+5 + 28 - 40 + 12 = +5$

Numerele de oxidare uzuale ale elementelor $\mathcal{R}$ posibile sînt :

$$n_{Fe} = +2 \text{ sau } +3;\ n_{Si} = +4;\ n_F = -1;\ n_B = +3.$$

Verifică ecuația (1) fierul ($n_{Fe} = +3$) pentru cazul c) și fluorul pentru cazul f). Deoarece f) nu corespunde unei substanțe reale mai rămîne cazul c) :


$\overset{3+}{Fe}\overset{3-}{N}H_4(\overset{6+}{S}O_4)_2 \cdot H_{24}O_{12}$ sau $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (sare Mohr).

8. Să se discute următoarele procese redox :


$KClO + Br_2 + H_2O \rightarrow$ (I)


$H_2SO_3 + HClO_3 \rightarrow$ (II)


$S + HNO_3 \rightarrow$ (III)


$H_2S + HNO_3 \rightarrow$ (IV)

Olimpiadă 1970

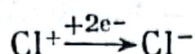
R. (I). a) se stabilesc substanţele care rezultă din reacţie:



$$KClO + Br_2 + H_2O \rightarrow KCl + KBrO_3$$

b) elementele care participă la reacţia redox (care îşi modifică numerele de oxidare) sînt clorul şi bromul;

c) se scrie prima reacţie ionică parţială:

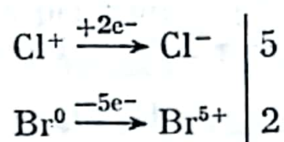


$$Cl^{+} \xrightarrow{+2e^-} Cl^{-}$$

Este o reacţie de acceptare de electroni (de reducere). Cl^+ este deci oxidant iar Cl^- este reducătorul conjugat;

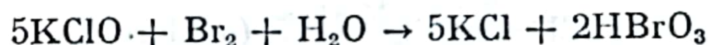
d) reacţia $Br^0 \xrightarrow{-5e^-} Br^{5+}$ este o reacţie de oxidare. Br^0 joacă rol de reducător, iar Br^{5+} este oxidantul conjugat;

e) se echilibrează reacţiile ionice parţiale: numărul de electroni cedaţi trebuie să fie egal cu al electronilor acceptaţi. Se înmulţeşte ecuaţia parţială (I).c cu 5, iar ecuaţia (I).d cu 2:



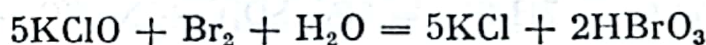
$$Cl^{+} \xrightarrow{+2e^-} Cl^{-} \quad | \; 5$$
$$Br^{0} \xrightarrow{-5e^-} Br^{5+} \quad | \; 2$$

f) ecuaţia ionic-echilibrată este

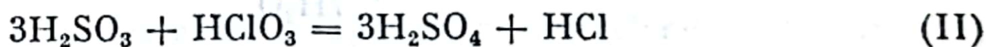


$$5KClO + Br_2 + H_2O \rightarrow 5KCl + 2HBrO_3$$

g) se calculează apoi coeficienţii substanţelor care nu iau parte la schimbul electronic (apa). Se obţine ecuaţia molecular-echilibrată:



$$5KClO + Br_2 + H_2O = 5KCl + 2HBrO_3$$



$$3H_2SO_3 + HClO_3 = 3H_2SO_4 + HCl \qquad \text{(II)}$$



$$S^{4+} \xrightarrow{-2e^-} S^{6+} \quad | \; 3 \text{ (oxidare)}$$



$$Cl^{5+} \xrightarrow{+6e^-} Cl^{-} \quad | \; 1 \text{ (reducere)}$$



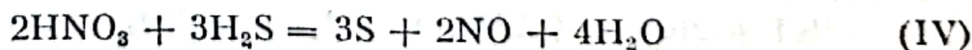
$$4HNO_3 + 3S = 3SO_2 + 4NO + 2H_2O \qquad \text{(III)}$$



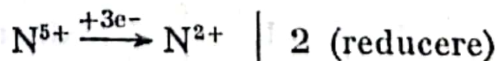
$$N^{5+} \xrightarrow{+3e^-} N^{2+} \quad | \; 4 \text{ (reducere)}$$



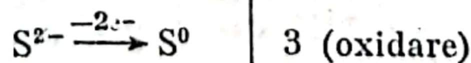
$$S^{0} \xrightarrow{-4e^-} S^{4+} \quad | \; 3 \text{ (oxidare)}$$



$$2HNO_3 + 3H_2S = 3S + 2NO + 4H_2O \qquad \text{(IV)}$$

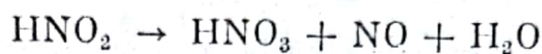


$$N^{5+} \xrightarrow{+3e^-} N^{2+} \quad | \; 2 \text{ (reducere)}$$

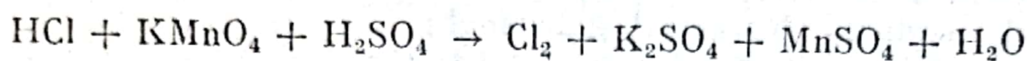


$$S^{2-} \xrightarrow{-2e^-} S^{0} \quad | \; 3 \text{ (oxidare)}$$

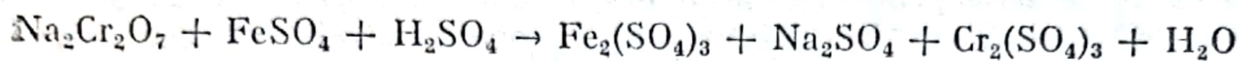
9. Să se scrie ecuațiile reacțiilor ale căror scheme sînt date mai jos, arătîndu-se mecanismul lor :



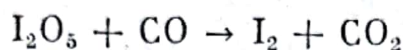
$$HNO_2 \rightarrow HNO_3 + NO + H_2O$$



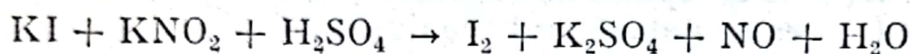
$$HCl + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Cl_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$$



$$Na_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$



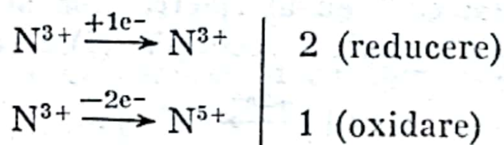
$$I_2O_5 + CO \rightarrow I_2 + CO_2$$



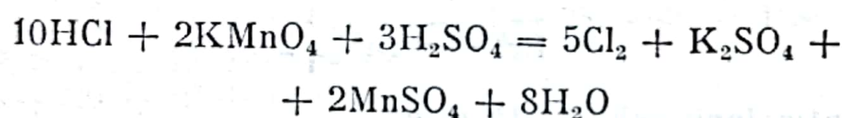
$$KI + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + NO + H_2O$$

Olimpiadă 1975

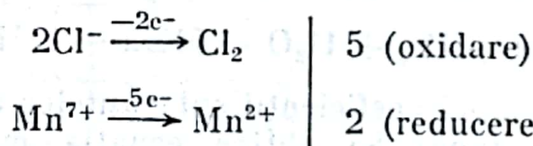
R. $3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$ (reacție autoredox)



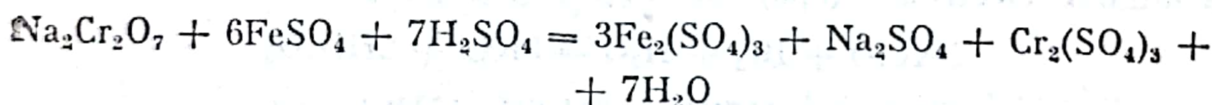
$$N^{3+} \xrightarrow{+1e^-} N^{3+} \quad \Big| \quad 2 \text{ (reducere)}$$
$$N^{3+} \xrightarrow{-2e^-} N^{5+} \quad \Big| \quad 1 \text{ (oxidare)}$$



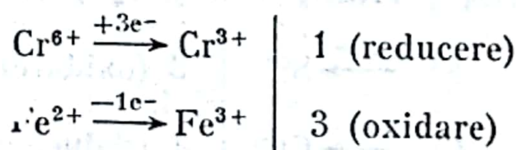
$$10HCl + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5Cl_2 + K_2SO_4 +$$
$$+ 2MnSO_4 + 8H_2O$$



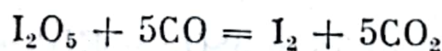
$$2Cl^- \xrightarrow{-2e^-} Cl_2 \quad \Big| \quad 5 \text{ (oxidare)}$$
$$Mn^{7+} \xrightarrow{-5e^-} Mn^{2+} \quad \Big| \quad 2 \text{ (reducere)}$$



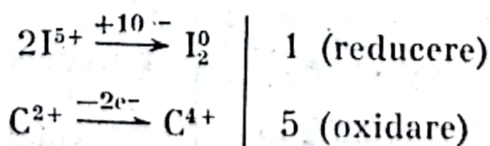
$$Na_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 +$$
$$+ 7H_2O$$



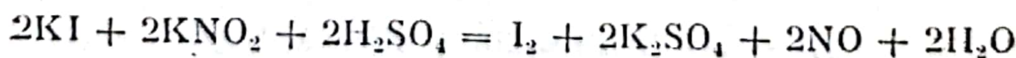
$$Cr^{6+} \xrightarrow{+3e^-} Cr^{3+} \quad \Big| \quad 1 \text{ (reducere)}$$
$$Fe^{2+} \xrightarrow{-1e^-} Fe^{3+} \quad \Big| \quad 3 \text{ (oxidare)}$$



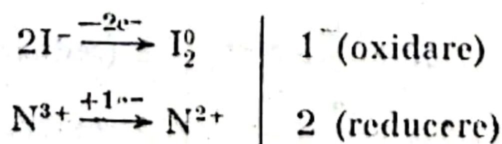
$$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$$



$$2I^{5+} \xrightarrow{+10e^-} I_2^0 \quad \Big| \quad 1 \text{ (reducere)}$$
$$C^{2+} \xrightarrow{-2e^-} C^{4+} \quad \Big| \quad 5 \text{ (oxidare)}$$

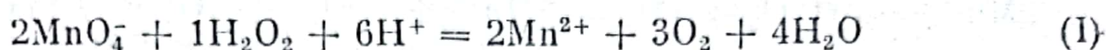


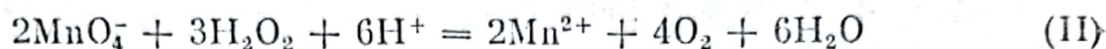
$$2KI + 2KNO_2 + 2H_2SO_4 = I_2 + 2K_2SO_4 + 2NO + 2H_2O$$

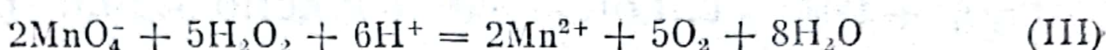


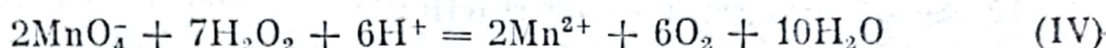
$$2I^- \xrightarrow{-2e^-} I_2^0 \quad \Big| \quad 1 \text{ (oxidare)}$$
$$N^{3+} \xrightarrow{+1e^-} N^{2+} \quad \Big| \quad 2 \text{ (reducere)}$$

10. Într-un mediu acid se produce reacţia dintre ionii de permanganat şi peroxidul de hidrogen. În timpul reacţiei se degajă oxigen şi se formează o sare de mangan divalent:


$$2MnO_4^- + 1H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 3O_2 + 4H_2O \quad (I)$$

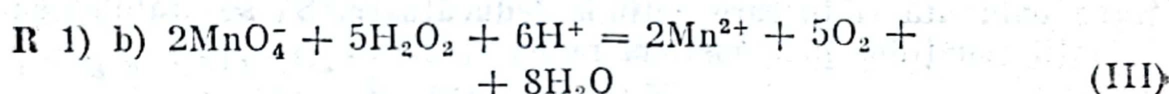

$$2MnO_4^- + 3H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 4O_2 + 6H_2O \quad (II)$$

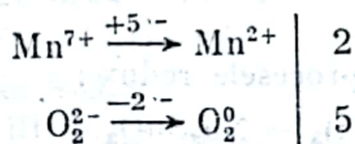

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O \quad (III)$$


$$2MnO_4^- + 7H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 6O_2 + 10H_2O \quad (IV)$$

Se cere: 1) în cele patru ecuaţii ale reacţiilor chimice proporţiile posibile ale substanţelor care participă la cele patru reacţii sînt exprimate corect în: a) toate aceste ecuaţii; b) unele din aceste ecuaţii; c) nici una din aceste ecuaţii. Indicaţi răspunsul corect şi explicaţi alegerea voastră. 2) care din reactivi este reducător şi care oxidant? 3) ce masă de $KMnO_4$ este necesară pentru a se degaja 112 cm^3 de oxigen (condiţii normale) din peroxidul de hidrogen în mediu acid?

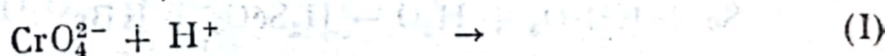
Olimpiada Internaţională de Chimie 1977


R 1) b) $2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$ (III)

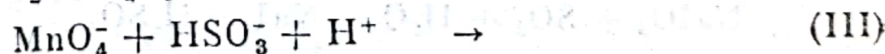

$$Mn^{7+} \xrightarrow{+5e^-} Mn^{2+} \quad | \quad 2$$
$$O_2^{2-} \xrightarrow{-2e^-} O_2^0 \quad | \quad 5$$

2) MnO_4^- are rol de oxidant, H_2O_2 are rol de reducător;
3) 3,16 g permanganat.

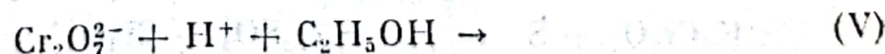
11. Completaţi partea din dreapta a următoarelor ecuaţii, care reprezintă procese chimice ce au loc în soluţii apoase cu schimbare de culoare. Stabiliţi şi coeficienţii ecuaţiilor:


$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightarrow \quad (I)$$


$$I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow \quad (II)$$


$$MnO_4^- + HSO_3^- + H^+ \rightarrow \quad (III)$$

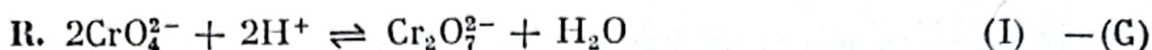

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow \quad (IV)$$


$$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + C_2H_5OH \rightarrow \quad (V)$$

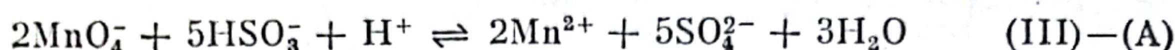
Modificările de culoare ce se petrec în timpul acestor reacţii le vom nota cu litere de la A la E: A) violet → incolor; B) oranj → verde; C) galben → oranj; D) maron → incolor; E) incolor → roşu.

Adăugaţi lîngă numerele (I), ..., (V) care numerotează reacţiile, litere de la A la E corespunzătoare schimbării de culoare ce se produce.

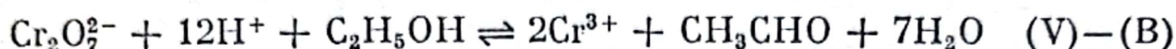
R. S. Cehoslovacă 1977


R. $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ (I) —(C)


$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons 2I^- \quad S_4O_6^{2-}$ (II) —(D)

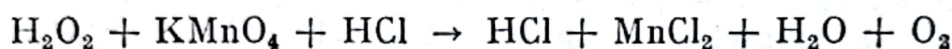

$2MnO_4^- + 5HSO_3^- + H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$ (III)—(A)

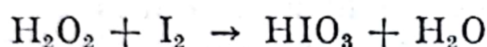

$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)_3$ (IV)—(E)

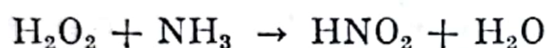

$Cr_2O_7^{2-} + 12H^+ + C_2H_5OH \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + CH_3CHO + 7H_2O$ (V)—(B)

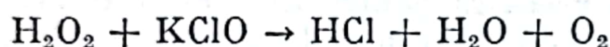
12. Se dă următorul şir de reacţii :


$H_2O_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + K_2SO_4 + H_2O$


$H_2O_2 + KMnO_4 + HCl \rightarrow HCl + MnCl_2 + H_2O + O_2$


$H_2O_2 + I_2 \rightarrow HIO_3 + H_2O$

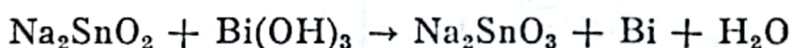

$H_2O_2 + NH_3 \rightarrow HNO_2 + H_2O$

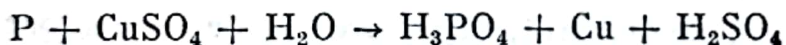

$H_2O_2 + KClO \rightarrow HCl + H_2O + O_2$

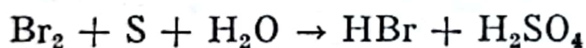
Să se arate în care din reacţiile de mai sus apa oxigenată are acţiune oxidantă şi în care acţiune reducătoare. Să se stabilească coeficienţii ecuaţiilor prin metoda redox.

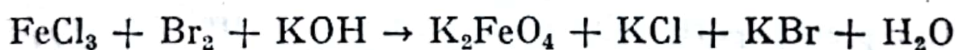
Olimpiadă 1974

13. Să se analizeze procesele redox :

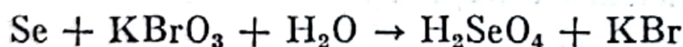

$Na_2SnO_2 + Bi(OH)_3 \rightarrow Na_2SnO_3 + Bi + H_2O$

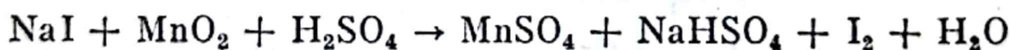

$P + CuSO_4 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + Cu + H_2SO_4$

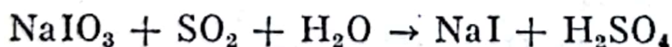

$Br_2 + S + H_2O \rightarrow HBr + H_2SO_4$


$FeCl_3 + Br_2 + KOH \rightarrow K_2FeO_4 + KCl + KBr + H_2O$


$S + KBrO_3 \rightarrow K_2SO_4 + Br_2 + SO_2$


$Se + KBrO_3 + H_2O \rightarrow H_2SeO_4 + KBr$

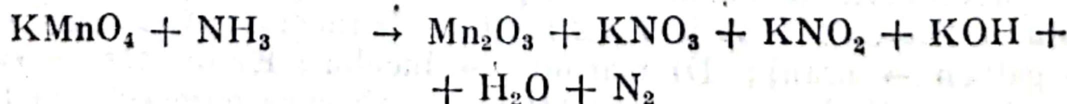

$NaI + MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + NaHSO_4 + I_2 + H_2O$

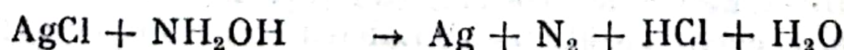

$NaIO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow NaI + H_2SO_4$

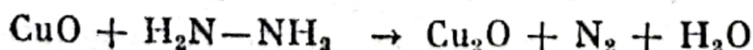
14. Să se analizeze procesele redox :


$K_2Cr_2O_7 + S \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2O_3$


$HN_3 + H_2S \rightarrow S + N_2 + NH_3$


$KMnO_4 + NH_3 \rightarrow Mn_2O_3 + KNO_3 + KNO_2 + KOH +$
$+ H_2O + N_2$


$AgCl + NH_2OH \rightarrow Ag + N_2 + HCl + H_2O$


$CuO + H_2N{-}NH_2 \rightarrow Cu_2O + N_2 + H_2O$

15. Să se analizeze următoarele procese redox :

a) $NH_3 + Br_2 + NaOH \rightarrow N_2 + NaBr + H_2O$
$NH_4OH + KMnO_4 \rightarrow NH_4NO_3 + K_2MnO_3 + H_2MnO_3 + H_2O$
$Co_2O_3 + HCl \rightarrow CoCl_2 + Cl_2 + H_2O$
$CoS + HCl + HNO_3 \rightarrow CoCl_2 + NO + S + H_2O$
$NaVO_3 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow HVO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$

b) $NiS + HCl + KClO_3 \rightarrow NiCl_2 + KCl + S + H_2O$
$NH_3 + MnSO_4 + H_2O_2 + H_2O \rightarrow H_2MnO_3 + (NH_4)_2SO_4$
$H_2MnO_3 + H_2O_2 + HNO_3 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + O_2 + H_2O$
$(NH_4)_2Cr_2O_7 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_3CrO_8 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O$

c) $Sn + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_2SnO_3 + NO$
$Bi_2S_3 + FeCl_3 \rightarrow BiCl_3 + FeCl_2 + S$
$AsCl_3 + H_3PO_2 + H_2O \rightarrow As_4 + H_3PO_4 + HCl$
$Sb_2O_5 + HI \rightarrow SbI_3 + I_2 + H_2O$
$AsH_3 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow HNO_3 + H_3AsO_3 + Ag$

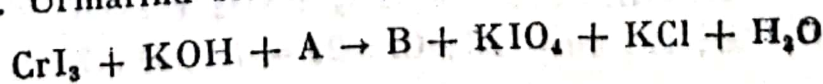
d) $SnCl_2 + HNO_3 \rightarrow SnCl_4 + SnO_2 + NO + H_2O$
$H_2SO_4 + NaH_2PO_2 \rightarrow NaH_2PO_4 + SO_2 + H_2O$
$Na_2S_2O_3 + NaCN \rightarrow Na_2SO_3 + NaSCN$
$HNO_2 \rightarrow HNO_3 + NO + H_2O$
$Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S + Na_2S_3O_6$

16. Să se calculeze coeficienţii următoarelor ecuaţii chimice :

a) $NO_3^- + HO^- + Zn \rightarrow NH_3 + H_2O + ZnO_2^{2-}$
$Bi^{3+} + HSnO_2^{2-} + HO^- \rightarrow Bi + HSnO_3^{2-} + H_2O$
$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightarrow SO_2 + S + H_2O$
$IO_3^- + I^- + H^+ \rightarrow I_2 + H_2O$
$IO_4^- + Mn^{2+} + H_2O \rightarrow MnO_4^- + IO_3^- + H^+$

b) $Cr^{3+} + S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + SO_4^{2-} + H^+$
$Cr^{3+} + NaBiO_3 + H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + Bi^{3+} + Na^+ + H_2O$
$H_2O_2 + PbO_2 + H^+ \rightarrow Pb^{2+} + H_2O + O_2$
$Sn^{2+} + Cl^- + BrO_3^- + HCl \rightarrow [SnCl_6]^{2-} + Br_2 + H_2O + H^+$
$[SnCl_6]^{2-} + Zn + H^+ \rightarrow SnH_4 + Zn^{2+} + Cl^-$
$WO_2 + Cu^{2+} + H_2O \rightarrow WO_3 + Cu^+ + H^+$
$S_2O_3^{2-} + H_2O_2 + CH_3COOH \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2CH_3COO^- + H_2O$

17. Prin tratarea unei soluţii de iodură de crom (III) cu hidroxid de potasiu şi barbotarea unui gaz A, soluţia îşi modifică culoarea devenind galbenă. Urmărind schema reacţiei :


$$CrI_3 + KOH + A \rightarrow B + KIO_4 + KCl + H_2O$$

Se cere :

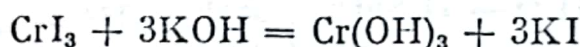
a) explicarea schimbării de culoare a soluției și formula substanțelor A și B ;

b) stabilirea coeficienților ecuației chimice.

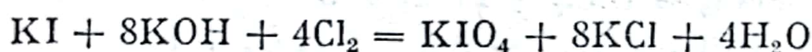
R. S. România 1974

R. a) deoarece în membrul drept apar atomi de clor (în KCl) rezultă că gazul A conține Cl în moleculă. Atomii de crom trebuie să se regăsească și în membrul drept al ecuației (în B), care conține ionul CrO_4^{2-} (culoare galbenă). Gazul A este un oxidant puternic, ce oxidează I^- la IO_4^- și Cr^{3+} la Cr^{6+}. Deci A = Cl_2, iar B = K_2CrO_4.

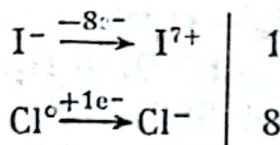
b) pentru simplificare se descompune procesul în reacții parțiale :



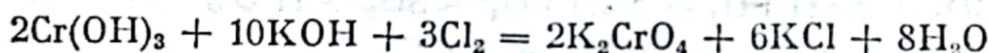
$$CrI_3 + 3KOH = Cr(OH)_3 + 3KI$$



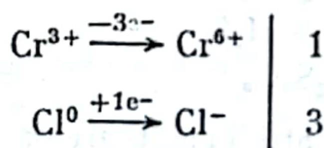
$$KI + 8KOH + 4Cl_2 = KIO_4 + 8KCl + 4H_2O$$



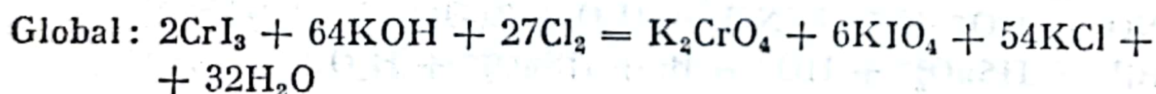
$$I^- \xrightarrow{-8e^-} I^{7+} \quad | \quad 1$$
$$Cl^0 \xrightarrow{+1e^-} Cl^- \quad | \quad 8$$



$$2Cr(OH)_3 + 10KOH + 3Cl_2 = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 8H_2O$$

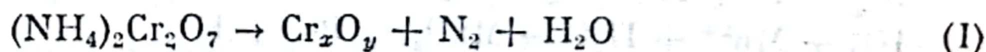


$$Cr^{3+} \xrightarrow{-3e^-} Cr^{6+} \quad | \quad 1$$
$$Cl^0 \xrightarrow{+1e^-} Cl^- \quad | \quad 3$$

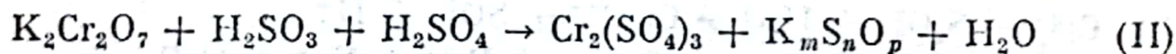


Global: $2CrI_3 + 64KOH + 27Cl_2 = K_2CrO_4 + 6KIO_4 + 54KCl +$
$+ 32H_2O$

18. Se consideră reacțiile exprimate prin ecuațiile următoare :



$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_xO_y + N_2 + H_2O \quad (I)$$

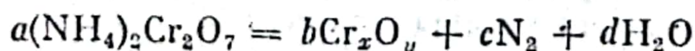


$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + K_mS_nO_p + H_2O \quad (II)$$

Să se arate : 1) că din reacția (I) poate rezulta un singur oxid al cromului și să i se stabilească formula ; 2) ce relație trebuie să existe între m, n și p în compusul $K_mS_nO_p$. Să se arate care este acesta din următoarele substanțe : $K_2S_2O_3$, $K_2S_2O_4$, $K_2S_2O_6$, $K_2S_4O_6$ K_2SO_4, K_2SO_3 ; 3) presupunînd că din reacția (I) ar rezulta un oxid al azotului în loc de azot, să se arate dacă o asemenea transformare ar fi posibilă.

R. S. România 1974

R. 1) se calculează coeficienții ecuației (I) prin metoda algebrică :



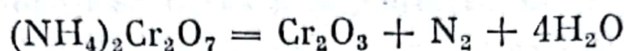
$$a(NH_4)_2Cr_2O_7 = bCr_xO_y + cN_2 + dH_2O$$

N : $2a = 2c$; H : $8a = 2d$; Cr : $2a = bx$; O : $7a = by + d$.

Se introduc în ultima egalitate valorile lui d şi b şi se obţine:

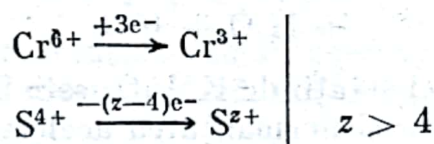
$$7a = \frac{2a}{x} y + 4a \; ; \quad 3x = 2y \qquad (1)$$

Dintre oxizii cromului (CrO, Cr_2O_3, CrO_2, CrO_3) numai Cr_2O_3 verifică ecuaţia (1):



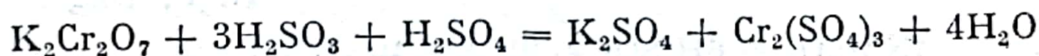
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

2) din conservarea numărului de electroni rezultă că atunci cînd un element se oxidează altul în mod necesar se va reduce. Deoarece $K_2Cr_2O_7$ are caracter oxidant, H_2SO_3 va fi oxidat, numărul de oxidare al sulfului crescînd de la $+4$ la $+z$.



$$Cr^{6+} \xrightarrow{+3e^-} Cr^{3+}$$
$$S^{4+} \xrightarrow{-(z-4)e^-} S^{z+} \qquad z > 4$$

Dintre sărurile de potasiu date, numai în K_2SO_4 sulful are un număr de oxidare mai mare decît 4 (+6). Formula lui $K_mS_nO_p$ este K_2SO_4, iar ecuaţia reacţiei (II) este:

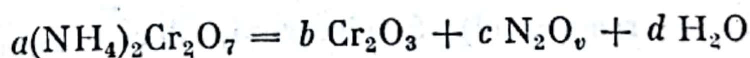


$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

Fie $z+$ numărul de oxidare al sulfului în $K_mS_nO_p$. Din egalitatea sarcinilor formale negative şi pozitive rezultă relaţia:

$$m + nz = 2p$$

3) în cazul obţinerii unui oxid de azot cu formula N_2O_v, reacţia (I) devine:



$$a(NH_4)_2Cr_2O_7 = b\,Cr_2O_3 + c\,N_2O_v + d\,H_2O$$

$$N: 2a = 2c \; ; \; H: 8a = 2d \; ; \; Cr: 2a = 2b \; ; \; O: 7a = 3b + cv +$$
$$+ d = 3a + cv + 4a$$

Rezultă:

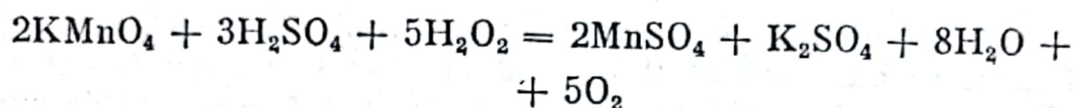
$$cv = 0$$

Este evident că deoarece în reacţie intră N, trebuie să şi iasă, deci $c \neq 0$ Prin urmare $v = 0$ iar formula „oxidului" N_2O_0 este N_2. Din reacţie nu pot rezulta oxizi de azot.

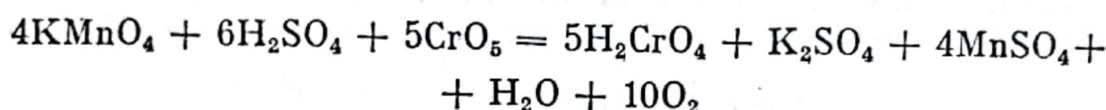
19. În reacţia dintre 300 mg permanganat de potasiu şi o soluţie a unui agent reducător se formează 151,9 mg dintr-un compus gazos care ocupă în condiţii normale un volum de 106,3 cm³. Stabiliţi ecuaţia reacţiei (nu se ia în considerare solubilitatea gazului în apă).

R. D. Germană 1976

R. Masa moleculară a compusului gazos este : $M = 22{,}4 \cdot \rho^0 = 22{,}4 \cdot \frac{151{,}9}{106{,}3} = 32$ (oxigen). Din $\frac{300 \cdot 10^{-3}}{158} = 1{,}898 \cdot 10^{-3}$ moli $KMnO_4$ se obţin $\frac{151{,}9 \cdot 10^{-3}}{32} = 4{,}75 \cdot 10^{-3}$ moli O_2. Trebuie deci găsită o reacţie de obţinere a oxigenului din $KMnO_4$ în care raportul coeficienţilor stoichiometrici să fie $O_2 : KMnO_4 = 4{,}75 \cdot 10^{-3} : 1{,}898 \cdot 10^{-3} = 2{,}5$. Pot fi de exemplu reacţiile:

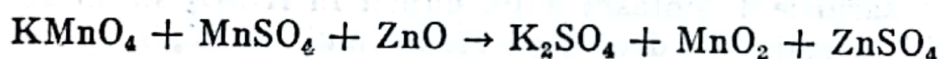


$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2$$



$$4KMnO_4 + 6H_2SO_4 + 5CrO_5 = 5H_2CrO_4 + K_2SO_4 + 4MnSO_4 + H_2O + 10O_2$$

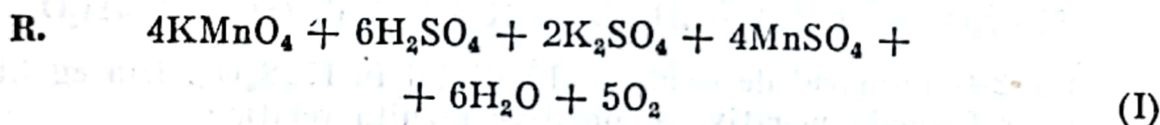
20. Concentraţia unei soluţii de $KMnO_4$ este $0{,}15N$ în mediu foarte acid. Care este molaritatea şi normalitatea aceleiaşi soluţii cînd se foloseşte $KMnO_4$ pentru a oxida ionul Mn^{2+}, după ecuaţia următoare:



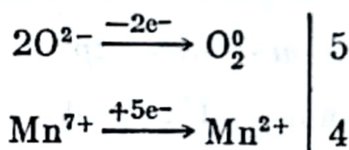
$$KMnO_4 + MnSO_4 + ZnO \rightarrow K_2SO_4 + MnO_2 + ZnSO_4$$

R. P. Ungară 1975

R.

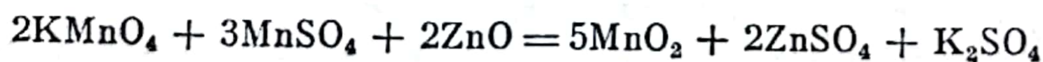


$$4KMnO_4 + 6H_2SO_4 + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 6H_2O + 5O_2 \qquad (I)$$

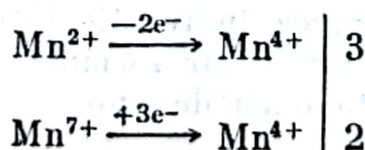


$$2O^{2-} \xrightarrow{-2e^-} O_2^0 \quad | \ 5$$
$$Mn^{7+} \xrightarrow{+5e^-} Mn^{2+} \quad | \ 4$$

Mn^{7+} primeşte în reacţia (I) 5 electroni, deci $E_{KMnO_4} = \frac{M}{5} = \frac{158}{5}$. Rezultă că molaritatea soluţiei, (care evident nu se modifică) în mediu acid este $c_M = \frac{0{,}15}{5} = 0{,}03$ moli/l.



$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 2ZnO = 5MnO_2 + 2ZnSO_4 + K_2SO_4$$



$$Mn^{2+} \xrightarrow{-2e^-} Mn^{4+} \quad | \ 3$$
$$Mn^{7+} \xrightarrow{+3e^-} Mn^{4+} \quad | \ 2$$

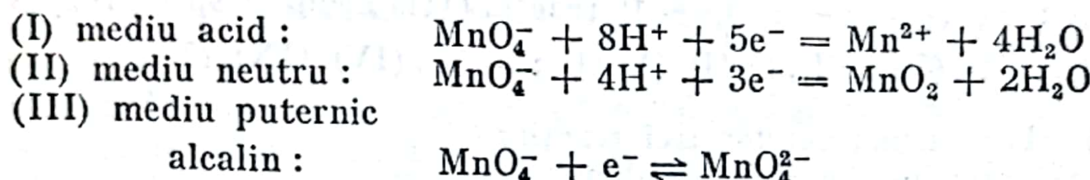
Deci normalitatea este în acest caz $c_N = 3c_M = 0{,}09$ vali/l.

21. În trei eprubete se toarnă soluţia uneia şi aceleiaşi substanţe posedînd proprietăţi oxidante. În toate trei eprubetele s-a adăugat soluţia unui al doilea compus avînd proprietăţi de reducător. Într-o

eprubetă s-a adăugat o soluţie de acid, în alta o soluţie de bază. Se schimbă culoarea soluţiilor din cele trei eprubete? Analizaţi variante posibile de răspuns şi motivaţi răspunsul, ilustrîndu-l cu ecuaţiile reacţiilor posibile.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Oxidantul poate să fie de exemplu $KMnO_4$ care dă cu un reducător oarecare reacţiile:



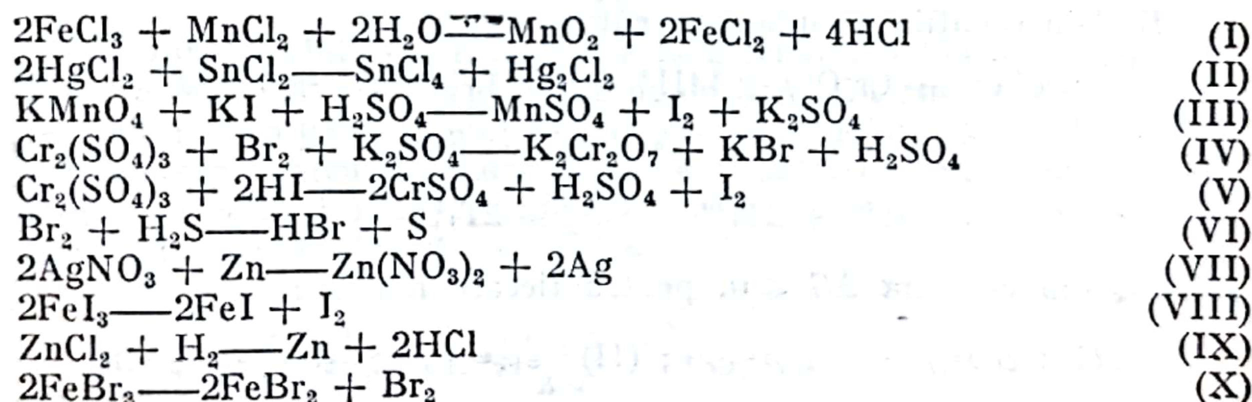
(I) mediu acid: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$

(II) mediu neutru: $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$

(III) mediu puternic alcalin: $MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$

Culoarea iniţială a soluţiei, violet, se decolorează în primul caz la incolor, în al doilea caz devine brună, iar în al treilea caz devine verde.

22. În conformitate cu valorile descrescătoare ale potenţialelor de electrozi date mai jos: $MnO_4^-/Mn^{2+} > Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+} > MnO_2/Mn^{2+} > Br_2/Br^- > Hg^{2+}/Hg_2^{2+} > Ag^+/Ag > Fe^{3+}/Fe^{2+} > I_2/I^- > Sn^{4+}/Sn^{2+} > S/H_2S > H^+/H_2 > Cr^{3+}/Cr^{2+} > Zn^{2+}/Zn$.
hotărîţi care din procesele redox următoare au loc de la stînga la dreapta şi care de la dreapta la stînga:



$2FeCl_3 + MnCl_2 + 2H_2O$ —— $MnO_2 + 2FeCl_2 + 4HCl$ (I)

$2HgCl_2 + SnCl_2$ —— $SnCl_4 + Hg_2Cl_2$ (II)

$KMnO_4 + KI + H_2SO_4$ —— $MnSO_4 + I_2 + K_2SO_4$ (III)

$Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + K_2SO_4$ —— $K_2Cr_2O_7 + KBr + H_2SO_4$ (IV)

$Cr_2(SO_4)_3 + 2HI$ —— $2CrSO_4 + H_2SO_4 + I_2$ (V)

$Br_2 + H_2S$ —— $HBr + S$ (VI)

$2AgNO_3 + Zn$ —— $Zn(NO_3)_2 + 2Ag$ (VII)

$2FeI_3$ —— $2FeI + I_2$ (VIII)

$ZnCl_2 + H_2$ —— $Zn + 2HCl$ (IX)

$2FeBr_3$ —— $2FeBr_2 + Br_2$ (X)

Direcţia proceselor spontane o indicaţi prin săgeţi în sensul corect: de la stînga la dreapta →, de la dreapta la stînga ←.

R. S. Cehoslovacă 1977

R. Pentru ca un proces să decurgă spontan, trebuie ca entalpia liberă Gibbs, să verifice condiţia

$$\Delta G = G_{final} - G_{iniţial} \leqslant 0$$

Reacţiile redox sînt însoţite de transfer de electroni (de la reducător la oxidant). Dacă aceşti electroni ar fi dirijaţi printr-un conductor metalic, ar lua naştere între punctele de contact ale conductorului cu

oxidantul şi respectiv reducătorul o diferenţă de potenţial ε, numit potenţial redox. În cazul reacţiilor redox se aplică relaţia Thomsen: $G = -n\mathcal{F}\varepsilon$($n$ fiind numărul electronilor transferaţi). Condiţia ca un sistem redox să decurgă spontan este: $\Delta G \leqslant 0$, de unde:

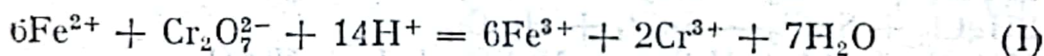
$$\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red} \geqslant 0$$

Diferenţa $\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red}$ trebuie să fie de aproximativ 0,2–0,4 V pentru un fenomen spontan şi ireversibil. Din şirul potenţialelor date rezultă de exemplu $\varepsilon_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \varepsilon_{I^-/\frac{1}{2}I_2} > 0$, reacţia (III) decurge spre dreapta etc. → (II), (III), (V), (VI), (VII), (VIII) ; ← (I), (IV), (IX), (X).

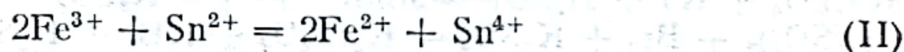
23. Pe baza următoarelor trei reacţii:
(I) — oxidarea ionilor Fe^{2+} cu dicromat;
(II) — reducerea ionilor Fe^{3+} cu ioni Sn^{2+};
(III) — reducerea ionilor Sn^{4+} cu ioni Ti^{3+};
să se indice altele trei asemănătoare. Să se stabilească care dintre următoarele reacţii au loc spontan şi să se indice ecuaţiile acestor reacţii:
(IV) — Ti^{3+} sau Ti^{4+} cu Cr^{3+} sau ioni dicromat;
(V) — Sn^{2+} sau Sn^{4+} cu Cr^{3+} sau ioni dicromat;
(VI) — Ti^{3+} sau Ti^{4+} cu Fe^{2+} sau Fe^{3+}.

R. D. Germană 1976

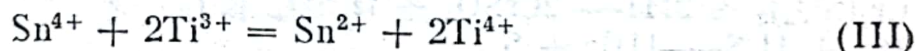
R. Din ecuaţiile spontane următoare:



$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad (I)$$



$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+} \quad (II)$$



$$Sn^{4+} + 2Ti^{3+} = Sn^{2+} + 2Ti^{4+} \quad (III)$$

rezultă, din condiţia $\Delta G \leqslant 0$, pentru fiecare reacţie:

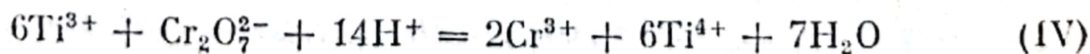
$$(I): \varepsilon_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} < \varepsilon_{Cr^{3+}/Cr^{6+}}; \quad (II): \varepsilon_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} > \varepsilon_{Sn^{2+}/Sn^{4+}};$$

$$(III): \varepsilon_{Sn^{2+}/Sn^{4+}} > \varepsilon_{Ti^{3+}/Ti^{4+}},$$

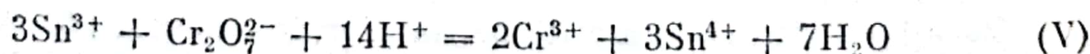
sau

$$\varepsilon_{Cr^{3+}/Cr^{6+}} > \varepsilon_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} > \varepsilon_{Sn^{2+}/Sn^{4+}} > \varepsilon_{Ti^{3+}/Ti^{4+}}.$$

Ţinînd seama de aceste valori descrescătoare ale potenţialelor redox, se pot prevedea următoarele reacţii spontane:



$$6Ti^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Ti^{4+} + 7H_2O \quad (IV)$$



$$3Sn^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3Sn^{4+} + 7H_2O \quad (V)$$



$$Fe^{3+} + Ti^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+} \quad (VI)$$

5.4. Electroliza. Pile electrice

1. La rafinarea electrolitică a cuprului se depun 224 g cupru în 4 ore, la o intensitate a curentului de 50 A. Calculaţi randamentul curentului.

R. D. Germană 1976

R. $$\eta = \frac{\text{masa de Cu obţinută practic}}{\text{masa de Cu ce-ar rezulta teoretic}} \cdot 100 = \frac{m_p}{\frac{A}{n}\frac{1}{\mathcal{F}}\cdot It} \cdot 100 = 94{,}48\%.$$

2. La electroliza unei soluţii de clorură de fier la o intensitate de 4 A şi un randament de 80%, se depun în 2 ore 4,45 g fier. Care este starea de oxidare a fierului în soluţia respectivă?

R. D. Germană 1976

R. $$\eta = \frac{m_p}{m_t} \cdot 100 = \frac{m_p}{\frac{A}{n}\frac{1}{\mathcal{F}}\cdot It} \cdot 100$$

De unde:

$$n = \frac{AIt\eta}{100 m_p \mathcal{F}} = 3\ (Fe^{3+}).$$

3. Într-o celulă electrolitică se face separarea fierului dintr-o soluţie de $FeCl_2$ la un curent constant de 3 A. Cît timp trebuie menţinută electroliza pentru a obţine o depunere catodică de 10 g? Cît timp este necesar pentru a depune 10 g Fe la acelaşi curent, dacă se foloseşte ca electrolit $FeCl_3$? Explicaţi rezultatele obţinute. Randamentul de curent este 100%, $A_{Fe} = 55{,}85$.

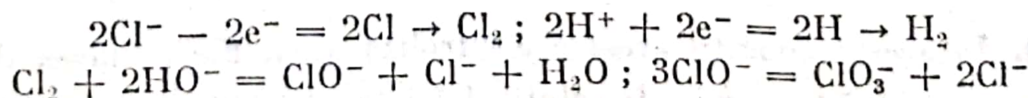
R. D. Germană 1976

R. $$m = \frac{A}{n} \cdot \frac{1}{\mathcal{F}} It\ ;\ t = \frac{m\mathcal{F}n}{A \cdot I}$$

— $FeCl_2$: $$t = \frac{10 \cdot 96\,500 \cdot 2}{55{,}85 \cdot 3} = 11\,589\ \text{s}$$

— $FeCl_3$: $t' = 17\,232$ s

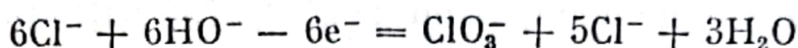
4. Ce cantitate de clorură de potasiu se oxidează la clorat dacă soluţia fierbinte de KCl se supune electrolizei timp de 12 ore, cu un curent continuu cu intensitatea de 3 A? Se vor lua în considerare reacţiile:



$$2Cl^- - 2e^- = 2Cl \rightarrow Cl_2\ ;\ 2H^+ + 2e^- = 2H \rightarrow H_2$$
$$Cl_2 + 2HO^- = ClO^- + Cl^- + H_2O\ ;\ 3ClO^- = ClO_3^- + 2Cl^-$$

R. P. Bulgaria 1973

R. Cantitatea totală de KCl transformată este : $m = \frac{74,5}{\mathcal{F}} It =$ $= 100,0538$ g. Reacţia ionică globală a procesului de electroliză este :



$$6Cl^- + 6HO^- - 6e^- = ClO_3^- + 5Cl^- + 3H_2O$$

Se observă că se oxidează la clorat a 6-a parte din KCl, adică

$$\frac{100,0538}{6} = 16,6756 \text{ g.}$$

5. Se electrolizează o soluţie saturată de $KHSO_4$ între doi electrozi de platină cu un curent cu intensitatea de 3 A, pentru a se obţine peroxidisulfat de potasiu $K_2S_2O_8$. La anod se petrec două procese paralele :



$$4HO^- = O_2 + 2H_2O + 4e^-$$



$$2SO_4^{2-} = S_2O_8^{2-} + 2e^-$$

Cîte grame de ioni $S_2O_8^{2-}$ s-au produs în timp de o oră concomitent cu 224 cm³ oxigen (c.n.) la un randament de curent de 100% pentru cele două reacţii ?

R. P. Ungară 1975

R. Cantitatea totală de electricitate $Q = It$ se consumă atît în procesul de obţinere a oxigenului (Q_1) cît şi în procesul de obţinere a $S_2O_8^{2-}$(Q_2) :

$$m_{O_2} = \frac{8}{\mathcal{F}} Q_1 = 0,32 \text{ g}$$

$$m_{S_2O_8^{2-}} = \frac{96}{\mathcal{F}} Q_2 = m \left(E_{S_2O_8^{2-}} = \frac{192}{2} = 96 \right)$$

Din egalitatea $Q = Q_1 + Q_2 = \frac{032\mathcal{F}}{8} + \frac{m\mathcal{F}}{96} = 3 \cdot 3\,600 = 10\,800$ rezultă $m = 6,91$ g.

6. Cît timp trebuie să treacă un curent cu intensitatea de 10 A între doi electrozi de platină în 200 g soluţie 6% de hidroxid de sodiu pentru ca soluţia să devină 8% în NaOH ?

R. P. Ungară 1970

R. În aceste condiţii are loc electroliza apei. Fie m masa de apă descompusă după t secunde. În soluţia iniţială sînt $200 \frac{6}{100} = 12$ g NaOH

şi $200 \cdot \frac{94}{100} = 188$ g apă. După electroliză soluţia conţine 12 g NaOH şi $(188 - m)$ g apă, deci concentraţia ei va fi :

$$NaOH\% = \frac{12}{188 - m} \cdot 100 = 8 ; \quad m = 38$$

Cum $E_{H_2O} = E_H + E_O = 1 + 8 = 9$, rezultă :

$$t = \frac{m\mathcal{F}}{E \cdot I} = \frac{38 \cdot 96\,500}{9 \cdot 10} = 40\,744 \text{ s } (11h19'4'')$$

7. Se dizolvă 5 g azotat de argint pur în 50 g apă distilată. Prin soluţia obţinută se trec 1 930 C. Descrieţi procesele care au loc şi determinaţi concentraţia soluţiei după încetarea electrolizei.

R. $AgNO_3$ % = 3,11.

8. Se supun electrolizei 100 cm³ soluţie 0,01N de hidroxid de potasiu timp de 20 ore, cu un curent constant de intensitate 1 A, între doi electroni de platină. Care sînt volumele de hidrogen, respectiv oxigen, ce se obţin (c.n.) ? Cum se schimbă pH-ul soluţiei datorită electrolizei ?

R. P. Ungară 1975

R. Procesul care are loc fiind $H_2O \xrightarrow{\text{electroliză}} H_2 + \frac{1}{2} O_2$ rezultă că atît soluţia iniţială cît şi cea finală vor conţine aceeaşi cantitate de KOH (0,001 moli). Se descompun $m = \frac{E}{\mathcal{F}} It = 6{,}715$ g H_2O (0,373 moli) ce ocupă un volum de aproximativ 6,7 cm³. Se vor degaja deci $22{,}4 \cdot 0{,}373 = 8{,}3552$ l H_2 şi 4,1776 l O_2. Volumul soluţiei după electroliză se micşorează cu volumul apei lichide descompuse : $V = 100 - 6{,}7 = 93{,}3$ cm³.

$$[KOH]_f = \frac{0{,}001}{93{,}3 \cdot 10^{-3}} = 10{,}7181 \cdot 10^{-3} \text{ moli/l.}$$

Soluţia este diluată; KOH fiind bază tare este complet disociată. Rezultă :

$$[HO^-]_f = [KOH]_f = 10{,}7181 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g/l} ; \; pOH_f = $$
$$= -\lg [HO]_f = 1{,}96988 ; \; pH_f = 14 - pOH_f = 12{,}03.$$

Iniţial : $[HO^-]_i = [KOH]_i = 10^{-2}$ moli/l ; $pOH_i = 2$, $pH_i =$

$$= 14 - 2 = 12$$

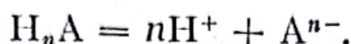
$$\Delta pH = 12{,}03 - 12 = 0{,}03.$$

 7.05.2014

R

9. Se supun electrolizei V cm³ apă acidulată cu un acid tare oarecare. Soluţia are iniţial pH-ul egal cu p_1, iar după încetarea electrolizei pH-ul devine p_2. Determinaţi volumul de gaz detonant ce s-a degajat la electrozi (c.n.).

R. În prezenţa acidului H_nA are loc electroliza apei (masa de acid din soluţie nu se modifică). Acidul disociază după schema :



$$H_nA = nH^+ + A^{n-}.$$

Iniţial : $[H^+]_i = nc_i\alpha_i \cong nc_i$; Final : $[H^+]_f = nc_f\alpha_f \cong nc_f$ (Acidul tare este complet disociat).

$$-pH_i = -\lg[H^+]_i = -\lg(nc_i) = p_1 ; \quad c_i = \frac{10^{-p_1}}{n}$$

$$-pH_f = -\lg\ [H^+]_i = -\lg(nc_f) = p_2 ; \quad c_f = \frac{10^{-p_2}}{n}$$

Volumul de apă (= masa de apă) ce se descompune este (vezi problema 3.1.2.1.—11) :

$$X = \frac{V(c_f - c_i)}{c_f} = V\left(\frac{10^{-p_1} - 10^{-p_2}}{10^{-p_2}}\right) = V\left(\frac{10^{p_1} - 10^{p_2}}{10^{p_1}}\right)$$

Se degajă deci :

$$\frac{3}{2}\cdot\frac{22,4}{18}\cdot V\left(\frac{c_f - c_i}{c_f}\right) = \frac{3}{2}\cdot\frac{22,4}{18}\cdot V\cdot\frac{10^{p_1} - 10^{p_2}}{10^{p_1}} \text{ l amestec detonant.}$$

10. Se electrolizează o soluţie diluată de NaOH timp de 80 minute iar amestecul detonant rezultat se culege deasupra apei. Volumul amestecului detonant, saturat cu vapori de apă, este, la 26°C şi 760 mm Hg, de 473 cm³. Tensiunea de vapori a apei în aer este 25 mm Hg la 26°C. Care a fost intensitatea curentului ? Se neglijează solubilitatea gazelor în apă.

R. P. Ungară 197?

R. Se descompun

$$m = \frac{9}{\mathcal{F}} It \text{ grame apă} \left(\frac{m}{18} \text{ moli}\right) \qquad (1)$$

cu obţinerea a

$$n = \frac{3}{2}\cdot\frac{m}{18} \text{ moli amestec detonant.} \qquad (2)$$

În vasul de culegere ce conţine vapori saturanţi de apă şi amestec detonant, presiunea totală este dată de legea lui Dalton :

$$p = p_{vap} + p_{am \cdot det}. \qquad (3)$$

Ecuaţia de stare a amestecului detonant este :

$$p_{am.det.} = nRT \qquad (4)$$

Din relaţiile (1), (2), (3) şi (4) se obţine :

$$I = \frac{18,2}{3}\left(\frac{p - p_{vap}}{RT}\right)V\frac{\mathcal{F}}{9t} = 0,57 \text{ A}.$$

11. Calculaţi volumul amestecului detonant produs în urma electrolizei apei acidulate, ştiind că s-a folosit un curent de 5 A timp de 30 minute. Gazul detonant a fost cules la temperatura de 20°C şi presiunea atmosferică 763,4 mm Hg sub apă, a cărei tensiune maximă de vapori la temperatura experienţei este 17,4 mm Hg.

Olimpiadă 1972

R. 1 714 cm^3.

12. Descrieţi principiul de acţiune al bateriei pentru lanterna de buzunar. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor care au loc.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Elementul constă dintr-un vas de zinc umplut cu pastă de clorură de amoniu (cu urme de $ZnCl_2$) şi umplutură. Ca pol pozitiv se foloseşte un electrod de grafit acoperit cu MnO_2. La electrozi au loc reacţiile următoare :

la catod : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$;
la anod : $2NH_4^+ + MnO_2 + 2e^- \rightarrow 2MnO(OH) + 2NH_3$.

Amoniacul care se eliberează reacţionează parţial cu ionul de Zn cu formarea amoniacatului de zinc $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

13. Se construieşte o pilă electrică. Se umple un vas de sticlă cu 50 cm^3 soluţie 0,1*M* de $Zn(NO_3)_2$ şi se introduce o lamelă de zinc. Într-un alt vas se varsă 50 cm^3 soluţie 0,1*M* de $AgNO_3$ şi se introduce un fir de argint metalic. Contactul între cei doi electrozi se face printr-un fir de cupru, iar între electroliţi printr-un tub capilar conţinînd o substanţă macromoleculară denumită agar-agar. După o anumită perioadă de timp se întrerupe circuitul şi se cîntăreşte firul de argint. Se constată că masa firului de argint a crescut cu 166 mg. Calculaţi molarităţile finale ale soluţiilor de $Zn(NO_3)_2$ şi $AgNO_3$.

R. P. Ungară, 1975

R. La unirea electrozilor de zinc şi respectiv argint cu fir de cupru se poate constata trecerea unui curent electric de la electrodul de

argint (polul pozitiv) la electrodul de zinc (polul negativ)*. Reacţiile de electrod ce generează curentul electric sînt:



$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad (I)$$



$$Ag^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag \qquad (II)$$

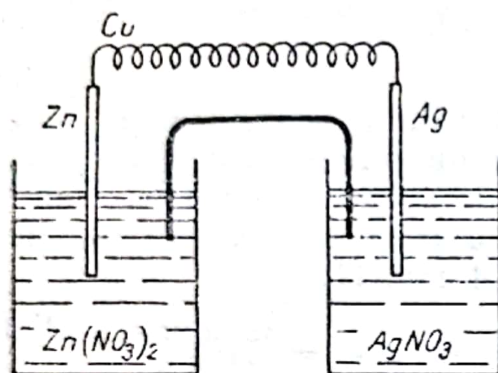
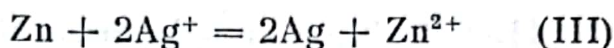


Fig. XI

iar reacţia globală a celulei este:



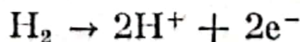
$$Zn + 2Ag^+ = 2Ag + Zn^{2+} \qquad (III)$$

Surplusul de electroni care apare la electrodul de zinc se va deplasa spre electrodul de argint unde există un deficit de electroni, fapt echivalent cu un curent pozitiv de la argint la zinc. Ca urmare a reacţiei (III) ionul Ag^+ din soluţia de $AgNO_3$ se descarcă pe electrodul de argint, masa acestuia din urmă crescînd. 166 mg Ag $\left(\frac{166 \cdot 10^{-3}}{108} = 1{,}537 \cdot 10^{-3} \text{ at-g}\right)$ se depun din $1{,}537 \cdot 10^{-3}$ moli $AgNO_3$. Concentraţia soluţiei de $AgNO_3$ devine deci: $0{,}1 - \frac{1\,000}{50} \cdot 1{,}537 \cdot 10^{-3} = 0{,}069$ moli/l. Conform reacţiei (III), concomitent trec în soluţie $\frac{1}{2} \cdot 1{,}537 \cdot 10^{-3}$ at-g Zn cu formarea a $\frac{1}{2} \cdot 1{,}537 \cdot 10^{-3}$ moli $Zn(NO_3)_2$. Concentraţia soluţiei de $Zn(NO_3)_2$ devine: $0{,}1 + \frac{1\,000}{50} \cdot \frac{1}{2} \cdot 1{,}537 \cdot 10^{-3} = 0{,}115$ moli/l.

14. La trecerea hidrogenului prin soluţia unei săruri de cupru nu se observă nimic, dar dacă, continuînd trecerea hidrogenului prin soluţie se pune o placă de platină, aceasta se acoperă cu un strat roşu, iar soluţia se decolorează. Explicaţi fenomenul observat.

Olimpiadă U.R.S.S.

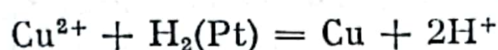
R. Hidrogenul se adsoarbe în parte pe suprafaţa platinei şi, în contact cu soluţia ce conţine dizolvat hidrogen, formează un aşa-numit electrod de hidrogen. În aceste condiţii, au loc fenomenele următoare: adsorbţia moleculelor de hidrogen pe suprafaţa platinei, disocierea moleculelor adsorbite în atomi şi ionizarea acestora. Pentru acest electrod, care se notează $Pt(H_2)/H_2, H^+$, reacţia de electrod este:



$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

* Reacţie inversă cu cea de la electroliză.

Reacţia de mai sus este analogă cu ionizarea metalelor. Cuprul fiind în urma hidrogenului în seria de activitate a metalelor (seria potenţialelor de electrod), se depune:

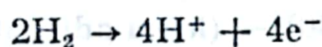


$$Cu^{2+} + H_2(Pt) = Cu + 2H^+$$

15. Reacţia dintre oxigen şi hidrogen prin care se formează apa se poate petrece prin explozia amestecului gazos, prin ardere sau prin introducerea ambelor gaze într-o soluţie în care se află electrozi de platină legaţi cu un conductor electric, adică formînd un element oxigen-hidrogen. Ce proces se petrece la fiecare din electrozii de platină saturaţi cu gazele menţionate dacă ei sînt introduşi într-o soluţie de acid sulfuric? Indicaţi polaritatea electrozilor.

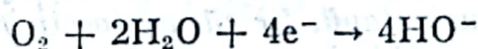
R. S. Cehoslovacă 1977

R. Elementul este format dintr-un electrod de hidrogen $Pt(H_2)/H_2, H^+$ (catodul) cu reacţia de electrod:



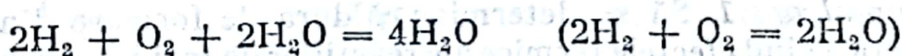
$$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$$

şi un electrod de oxigen $Pt(O_2)/O_2, OH^-$ (anodul) cu reacţia de electrod:



$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4HO^-$$

Ecuaţia globală a elementului este deci:



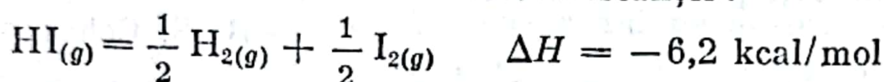
$$2H_2 + O_2 + 2H_2O = 4H_2O \qquad (2H_2 + O_2 = 2H_2O)$$

6. Termochimie

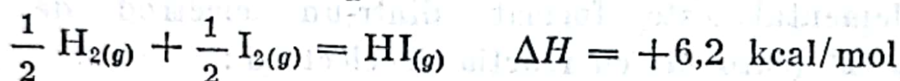
Legile termochimiei

Se bazează pe conservarea energiei, deci pe primul principiu al termodinamicii.

— *Legea Lavoisier-Laplace* (1780). Efectul termic al reacției de descompunere a unei substanțe în elemente este egal și de semn contrar cu căldura de formare din elemente a substanței:



$$HI_{(g)} = \frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} I_{2(g)} \qquad \Delta H = -6{,}2 \text{ kcal/mol}$$



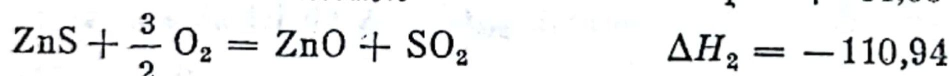
$$\frac{1}{2} H_{2(g)} + \frac{1}{2} I_{2(g)} = HI_{(g)} \qquad \Delta H = +6{,}2 \text{ kcal/mol}$$

— *Legea lui Hess* (1840) — (legea aditivității căldurilor de reacție): *„Efectul termic al unei reacții depinde numai de starea inițială și finală a sistemului, adică efectul termic este același, fie că reacția se desfășoară direct, într-o singură etapă, fie că are loc în mai multe etape intermediare“*. Ecuațiile termochimice se pot deci aduna sau scădea ca și ecuațiile algebrice.

Exemplul nr. 1. Să se determine căldura de formare din elemente a $ZnSO_4$ cunoscînd efectele termice ale reacțiilor de mai jos (în kcal/mol):



$$ZnS = Zn + S_{ortorombic} \qquad \Delta H_1 = +\ 44{,}00$$



$$ZnS + \frac{3}{2} O_2 = ZnO + SO_2 \qquad \Delta H_2 = -110{,}94$$

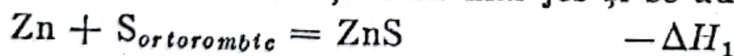


$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3 \qquad \Delta H_3 = -\ 23{,}44$$

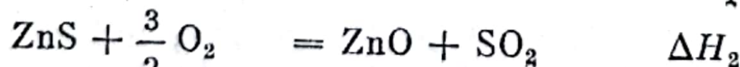


$$ZnSO_4 = ZnO + SO_3 \qquad \Delta H_4 = +\ 55{,}10$$

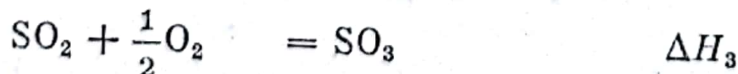
R. Se rescriu ecuațiile ca mai jos și se adună:



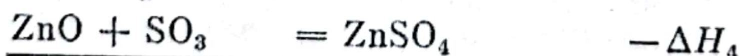
$$Zn + S_{ortorombic} = ZnS \qquad -\Delta H_1$$



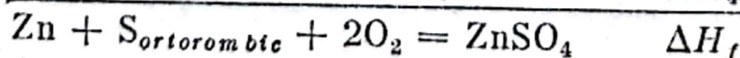
$$ZnS + \frac{3}{2} O_2 = ZnO + SO_2 \qquad \Delta H_2$$



$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 = SO_3 \qquad \Delta H_3$$



$$ZnO + SO_3 = ZnSO_4 \qquad -\Delta H_4$$



$$Zn + S_{ortorombic} + 2O_2 = ZnSO_4 \qquad \Delta H_f$$

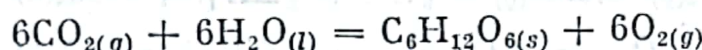
$$\Delta H_f = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4 = -233{,}48 \text{ kcal/mol.}$$

Consecințele legii lui Hess

1. *„Efectul termic al unei reacții este egal cu diferența dintre suma căldurilor de formare din elemente ale produșilor de reacție și suma căldurilor de formare ale reactanților inițiali"* (se ține seama de coeficienții stoichiometrici ai reacțiilor):

$$\Delta H = \Sigma \nu_i \Delta H_f \text{ (finali)} - \Sigma \nu_j \Delta H_f \text{ (inițiali)}$$

Exemplul nr. 2. Determinați căldura de reacție a procesului:



$$6CO_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} = C_6H_{12}O_{6(s)} + 6O_{2(g)}$$

dacă sînt cunoscute căldurile de formare din elemente ale substanțelor:

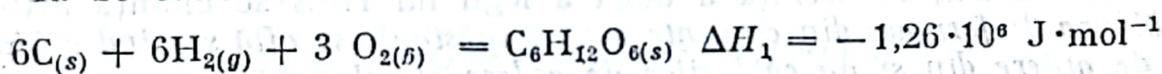
$$\Delta H_f(C_6H_{12}O_6 - \text{glucoză}) = -1{,}2 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H_f(CO_2) = -0{,}394 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1};$$

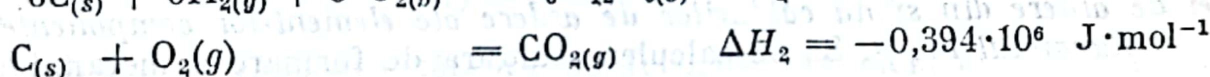
$$\Delta H_f(H_2O_{(l)}) = -0{,}286 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

R. S. Cehoslovacă 1977

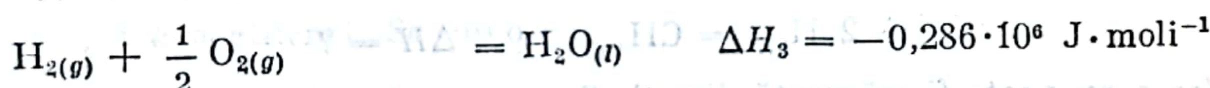
R. Se cunosc deci efectele termice ale reacțiilor următoare:



$$6C_{(s)} + 6H_{2(g)} + 3\ O_{2(g)} = C_6H_{12}O_{6(s)} \quad \Delta H_1 = -1{,}26 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

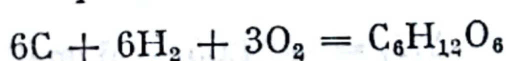


$$C_{(s)} + O_2(g) = CO_{2(g)} \quad \Delta H_2 = -0{,}394 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \quad \Delta H_3 = -0{,}286 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{moli}^{-1}$$

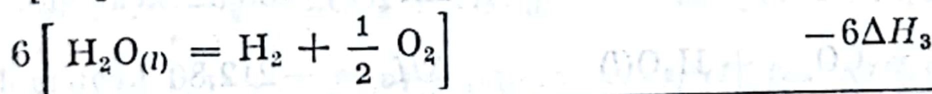
care se pot rescrie astfel:



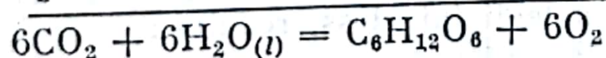
$$6C + 6H_2 + 3O_2 = C_6H_{12}O_6 \qquad \Delta H_1$$



$$6[CO_2 = C + O_2] \qquad -6\Delta H_2$$



$$6\left[H_2O_{(l)} = H_2 + \frac{1}{2} O_2\right] \qquad -6\Delta H_3$$



$$6CO_2 + 6H_2O_{(l)} = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

$$\Delta H = \Delta H_1 - 6(\Delta H_2 + \Delta H_3) = +2{,}82 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Se ajungea la același rezultat aplicînd direct consecința **1.** a legii lui Hess:

$$\Delta H = \Delta H_f(\text{glucoză}) + \Delta H_f(O_2) - 6\Delta H_f(CO_2) - 6\Delta H_f(H_2O) = +2{,}82 \cdot 10^6.$$

2. *„Efectul termic al unei reacții este egal cu diferența dintre suma căldurilor de combustie a reactanților inițiali și suma căldurilor de combustie a produșilor de reacție"*:

$$\Delta H = \Sigma \nu_i \Delta H_c \text{ (inițiali)} - \Sigma \nu_j \Delta H_c \text{ (finali)}$$

Cu ajutorul legii lui Hess se pot calcula căldurile de reacție ale proceselor greu de realizat sau de măsurat direct. De exemplu procese care decurg prea lent pentru a le fi determinat efectul termic etc.

Exemplul nr. 3. Măsurarea experimentală a căldurii procesului de formare a monoxidului de carbon nu se poate face direct deoarece reacția de ardere a carbonului în volum limitat de oxigen nu poate fi controlată, obținîndu-se întotdeauna un amestec de CO și CO_2. Se pot însă determina efectele termice ale reacțiilor de ardere a carbonului și CO cu formare de CO_2:

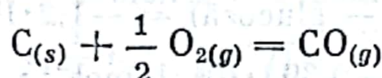


$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H_1 = -94{,}05 \text{ kcal/mol}$$



$$CO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H_2 = -67{,}64 \text{ kcal/mol}$$

Efectul termic al reacției



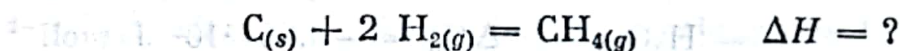
$$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = CO_{(g)}$$

este:

$$\Delta H = \Sigma \nu_i \Delta H_c(\text{inițiali}) - \Sigma \nu_j \Delta H_c(\text{finali}) = \Delta H_c(\text{carbon}) - \Delta H_c(\text{CO}) =$$
$$= \Delta H_1 - \Delta H_2 = -26{,}41 \text{ kcal/mol.}$$

Mai uzual, consecința a doua a legii lui Hess se enunță astfel: *„căldura de formare din elemente a unei substanțe se află scăzînd căldura ei de ardere din suma căldurilor de ardere ale elementelor componente"*.

Exemplul nr. 4. Să se calculeze căldura de formare a metanului:



$$C_{(s)} + 2\ H_{2(g)} = CH_{4(g)} \qquad \Delta H = ?$$

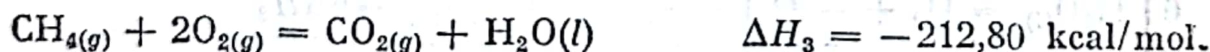
(care nu poate fi măsurată direct). Se cunosc efectele termice ale reacțiilor următoare:



$$C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H_1 = -94{,}05 \text{ kcal/mol}$$



$$H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_2 = -68{,}32 \text{ kcal/mol}$$



$$CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} = CO_{2(g)} + H_2O(l) \qquad \Delta H_3 = -212{,}80 \text{ kcal/mol.}$$

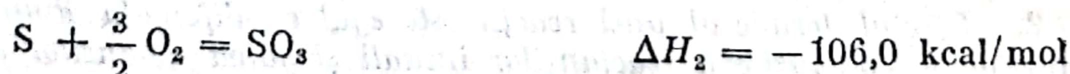
Conform consecinței a doua a legii lui Hess, rezultă:

$$\Delta H_f(CH_4) = \Delta H_c(\text{carbon}) + 2\,\Delta H_c(H_2) - \Delta H_c(CH_4) = \Delta H_1 +$$
$$+ 2\,\Delta H_2 - \Delta H_3 = -17{,}89 \text{ kcal/mol}$$

1. Să se calculeze căldura de formare din elemente a $Fe_2(SO_4)_3$. Se cunosc:



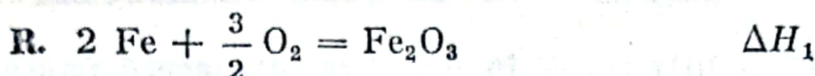
$$2Fe + \frac{3}{2} O_2 = Fe_2O_3 \qquad \Delta H_1 = -198{,}5 \text{ kcal/mol}$$



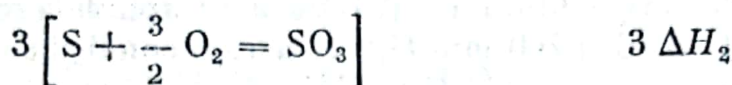
$$S + \frac{3}{2} O_2 = SO_3 \qquad \Delta H_2 = -106{,}0 \text{ kcal/mol}$$



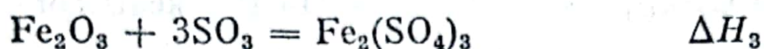
$$Fe_2O_3 + 3SO_3 = Fe_2(SO_4)_3 \qquad \Delta H_3 = -136{,}7 \text{ kcal/mol.}$$



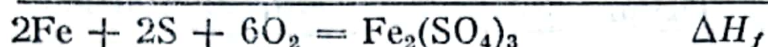
$$\text{R.}\quad 2\,Fe + \frac{3}{2}\,O_2 = Fe_2O_3 \qquad \Delta H_1$$



$$3\left[S + \frac{3}{2}\,O_2 = SO_3\right] \qquad 3\,\Delta H_2$$



$$Fe_2O_3 + 3SO_3 = Fe_2(SO_4)_3 \qquad \Delta H_3$$

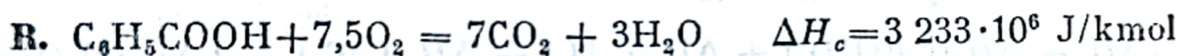


$$2Fe + 2S + 6O_2 = Fe_2(SO_4)_3 \qquad \Delta H_f$$

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + 3\,\Delta H_2 + \Delta H_3 = -653{,}2 \text{ kcal/mol}$$

2. Calculaţi căldura de formare din elemente a acidului benzoic, cunoscînd : căldura de ardere a acidului benzoic : $-3\,233 \cdot 10^6$ J/kmol ; căldura de formare a dioxidului de carbon $-393{,}9 \cdot 10^6$ J/kmol ; căldura de formare a apei : $-386{,}0 \cdot 10^6$ J/kmol.

R. P. Bulgaria 1973

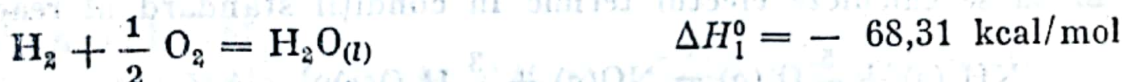


$$\text{R.}\quad C_6H_5COOH + 7{,}5O_2 = 7CO_2 + 3H_2O \qquad \Delta H_c = 3\,233 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

$$\Delta H_c = \Delta H_f(C_6H_5COOH) - 7\,\Delta H_f(CO_2) - 3\,\Delta H_f(H_2O)\,;$$

$$\Delta H_f = -6\,848{,}3 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

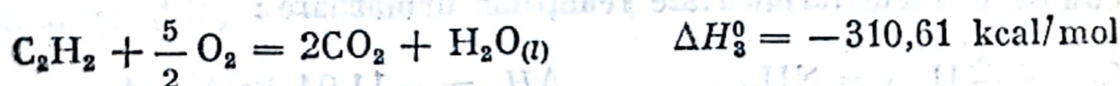
3. Să se calculeze căldura de formare din elemente în condiţii standard a acetilenei. Se cunosc :



$$H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 = H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_1^0 = -\ 68{,}31 \text{ kcal/mol}$$



$$C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H_2^0 = -\ 94{,}05 \text{ kcal/mol}$$

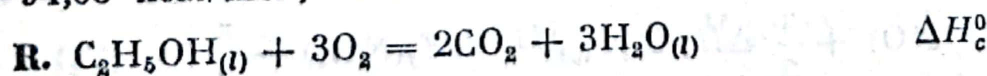


$$C_2H_2 + \frac{5}{2}\,O_2 = 2CO_2 + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_3^0 = -310{,}61 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{R.}\quad \Delta H_f^0(C_2H_2) = 2\,\Delta H_c^0(\text{carbon}) + \Delta H_c^0(H_2) - \Delta H_c^0(C_2H_2) =$$

$$= 54{,}20 \text{ kcal/mol.}$$

4. Să se calculeze căldura de formare din elemente în condiţii standard a etanolului C_2H_5OH. Se cunosc : căldura de combustie a etanolului lichid : $\Delta H_c^0 = -336{,}78$ kcal/moli ; căldura de formare a $CO_2 = -94{,}05$ kcal/mol ; căldura de formare a $H_2O_{(l)} = 68{,}39$ kcal/mol.



$$\text{R.}\quad C_2H_5OH_{(l)} + 3O_2 = 2CO_2 + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_c^0$$

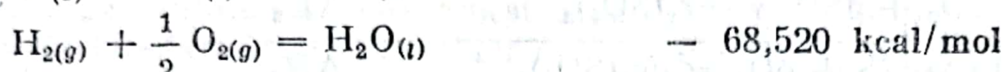
$$\Delta H_f^0(C_2H_5OH) = 2\Delta H_f^0(CO_2) + 3\Delta H_f^0(H_2O) - \Delta H_c^0(C_2H_5OH) =$$

$$= -54{,}49 \text{ kcal/mol.}$$

5. În reacția carbidului cu apă în exces rezultă acetilenă și hidroxid de calciu. Calculați căldura de reacție care apare la obținerea a 10 m³ de acetilenă, la 20°C și 760 mm Hg. În aceste condiții se cunosc :



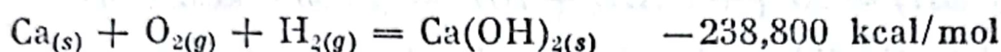
$$Ca_{(s)} + 2\ C_{(s)} = CaC_{2(s)} \qquad -\ 14{,}100\ \text{kcal/mol}$$



$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \qquad -\ 68{,}520\ \text{kcal/mol}$$



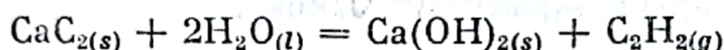
$$2C_{(s)} + H_{2(g)} = C_2H_{2(g)} \qquad +\ 54{,}800\ \text{kcal/mol}$$



$$Ca_{(s)} + O_{2(g)} + H_{2(g)} = Ca(OH)_{2(s)} \qquad -238{,}800\ \text{kcal/mol}$$

R. D. Germană 1976

R. Efectul termic al reacției



$$CaC_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} = Ca(OH)_{2(s)} + C_2H_{2(g)}$$

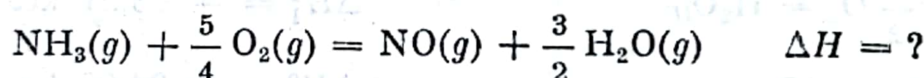
în condițiile specificate este :

$$\Delta H = \Delta H_f(Ca(OH)_2) + \Delta H_f(C_2H_2) - \Delta H_f(CaC_2) - 2\,\Delta H_f(H_2O) = $$
$$= -32{,}86\ \text{kcal/mol}$$

La obținerea a 10 m³ acetilenă se vor degaja

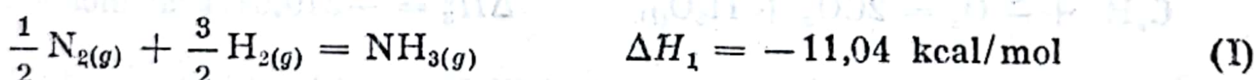
$$32{,}86 \cdot n = 32{,}86\,\frac{pV}{RT} = 13\,676{,}85\ \text{kcal.}$$

6. Să se calculeze efectul termic în condiții standard al reacției

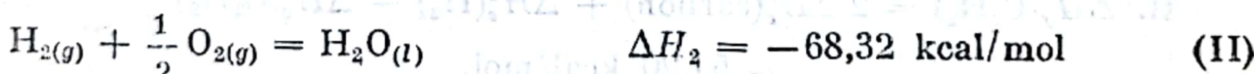


$$NH_3(g) + \frac{5}{4}\,O_2(g) = NO(g) + \frac{3}{2}\,H_2O(g) \qquad \Delta H = ?$$

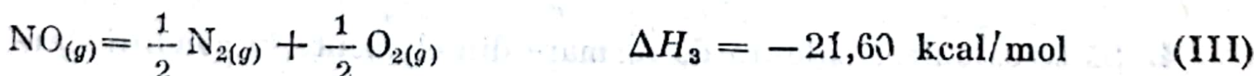
Se cunosc efectele termice ale reacțiilor următoare :



$$\frac{1}{2}\,N_{2(g)} + \frac{3}{2}\,H_{2(g)} = NH_{3(g)} \qquad \Delta H_1 = -11{,}04\ \text{kcal/mol} \qquad (I)$$



$$H_{2(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)} = H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_2 = -68{,}32\ \text{kcal/mol} \qquad (II)$$



$$NO_{(g)} = \frac{1}{2}\,N_{2(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2(g)} \qquad \Delta H_3 = -21{,}60\ \text{kcal/mol} \qquad (III)$$

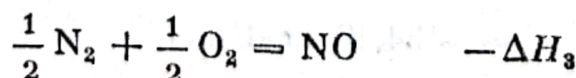


$$H_2O_{(g)} = H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_4 = -10{,}52\ \text{kcal/mol} \qquad (IV)$$

R. Efectul termic cerut rezultă din expresia :

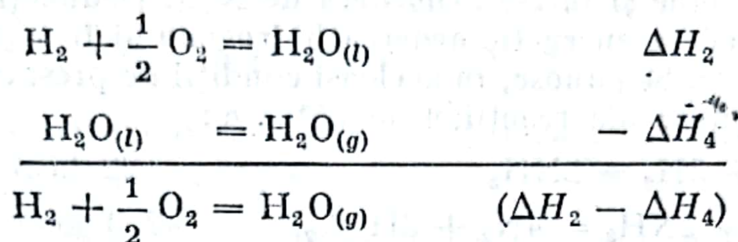
$$\Delta H = \Delta H_f(NO) + \frac{3}{2}\,\Delta H_f(H_2O_{(g)}) - \Delta H_f(NH_3) - \frac{5}{4}\,\Delta H_f(O_2) \qquad (1)$$

Conform legii Lavoisier-Laplace, căldura de formare a $NO_{(g)}$ este :



$$\frac{1}{2}\,N_2 + \frac{1}{2}\,O_2 = NO \qquad -\Delta H_3$$

Căldura de formare a apei în stare de vapori se află prin scăderea ecuaţiilor termochimice (II) şi (IV)



$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{(l)} \qquad \Delta H_2$$

$$H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)} \qquad -\Delta H_4$$

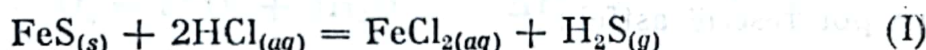
$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O_{(g)} \qquad (\Delta H_2 - \Delta H_4)$$

Expresia (1) devine acum:

$$\Delta H = -\Delta H_3 + \frac{3}{2}(\Delta H_2 - \Delta H_4) - \Delta H_1 - 0 = -54{,}06 \text{ kcal/mol.}$$

7. Să se calculeze căldura de formare din elemente a FeS, pornind de la datele următoare:

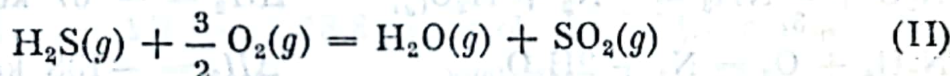
a) căldura reacţiei



$$FeS_{(s)} + 2HCl_{(aq)} = FeCl_{2(aq)} + H_2S_{(g)} \qquad (I)$$

este $\Delta H_1 = -1{,}97$ kcal/mol;

b) la arderea a 1 m³ de H_2S (273 K, 1 atm) după ecuaţia:



$$H_2S(g) + \frac{3}{2} O_2(g) = H_2O(g) + SO_2(g) \qquad (II)$$

se obţin 5 510 cal;

c) căldurile de formare: $\Delta H_3 = -57{,}35$ kcal/mol pentru $H_2O_{(l)}$ $\Delta H_4 = -70{,}94$ kcal/mol pentru $SO_{2(g)}$, $\Delta H_5 = -100$ kcal/mol pentru $FeCl_{2(aq)}$ şi $\Delta H_6 = -39{,}85$ kcal/mol pentru $HCl_{(aq)}$.

R. P. Ungară 1975

R. Căldura de combustie a H_2S este: $\Delta H_2 = 5\,510 \cdot 10^{-3} \cdot 22{,}4 = 123{,}424$ kcal/mol. Conform consecinţei a doua a legii lui Hess căldura de formare din elemente a H_2S este:

$$\Delta H_f(H_2S) = \Delta H_c(H_2O) + \Delta H_c(SO_2) - \Delta H_c(H_2S) = \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_2$$

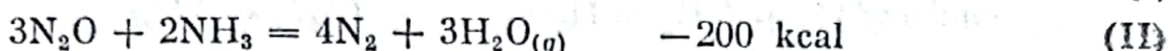
Căldura reacţiei (I) este:

$$\Delta H_1 = \Delta H_f(FeCl_{2\,(aq)}) + \Delta H_f(H_2S) - \Delta H_f(FeS) - 2\Delta H_f(HCl_{(aq)}) = \Delta H_5 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - \Delta H_2 - \Delta H_f(FeS) - 2\,\Delta H_6.$$

Rezultă: $\Delta H_f(FeS) = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_1 - \Delta H_2 - 2\Delta H_6 = -23{,}196$ kcal/mol.

8. Se știe că multe substanțe care ard în oxigen (P, S, H_2) pot arde foarte bine și într-o atmosferă de N_2O. Deduceți cum decurge din punct de vedere energetic arderea hidrogenului în N_2O față de arderea în oxigen pur. Se cunosc, în aceleași condiții de presiune și temperatură, efectele termice ale reacțiilor următoare:


$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3 \qquad -22 \text{ kcal} \qquad (I)$$


$$3N_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O_{(g)} \qquad -200 \text{ kcal} \qquad (II)$$


$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O_{(g)} \qquad -138 \text{ kcal} \qquad (III)$$


$$N_2 + 2H_2 = N_2H_4 \qquad +23{,}6 \text{ kcal} \qquad (IV)$$

Pe baza rezultatelor obținute deduceți căldura de formare din elemente a N_2O. Ce se poate spune despre stabilitatea N_2O?

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1974

R. Exprimînd efectele termice în kcal/mol, ecuațiile de mai sus se pot rescrie astfel:


$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3 \qquad \Delta H_1 = -11 \text{ kcal/mol} \qquad (I)$$


$$N_2O + \frac{2}{3}NH_3 = \frac{4}{3}N_2 + H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_2 = -67 \text{ kcal/mol} \qquad (II)$$


$$N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O_{(g)} \qquad \Delta H_3 = -138 \text{ kcal/mol} \qquad (III)$$


$$N_2 + 2H_2 = N_2H_4 \qquad \Delta H_4 = +23{,}6 \text{ kcal/mol} \qquad (IV)$$

Cu ajutorul ecuațiilor termochimice (I) și (II) și a consecințelor legii lui Hess, se determină căldura de formare a N_2O:

$$\Delta H_2 = \Delta H_f(H_2O) - \frac{2}{3}\Delta H_f(NH_3) - \Delta H_f(N_2O) \qquad (1)$$

Pentru aceasta trebuie în prealabil calculată căldura de formare a apei, care se poate face prin același procedeu, ținînd seama de ecuațiile (III) și (IV):

$$\Delta H_f(H_2O) = \frac{\Delta H_3 + \Delta H_f(N_2H_4)}{2} = \frac{\Delta H_3 + \Delta H_4}{2} = -57{,}7 \text{ kcal/mol}$$

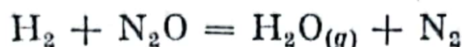
Introducînd această valoare în expresia (1) se obține:

$$\Delta H_f(N_2O) = -\Delta H_2 + \Delta H_f(H_2O) - \frac{2}{3}\Delta H_1 = +16{,}3 \text{ kcal/mol}$$

Prin urmare, N_2O este un compus endoterm, bogat în energie și deci instabil:


$$N_2 + \frac{1}{2}O_2 = N_2O \qquad \Delta H_f = +16{,}3 \text{ kcal/mol.}$$

Pentru a se calcula căldura de ardere a hidrogenului în N_2O se procedează analog:

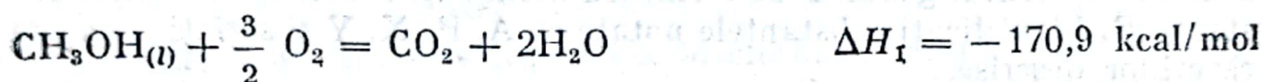


$$H_2 + N_2O = H_2O_{(g)} + N_2$$

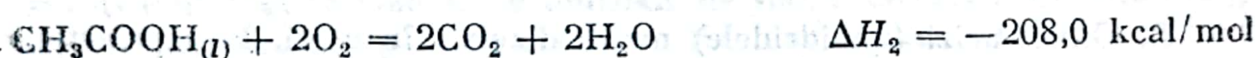
$$\Delta H = \Delta H_f(H_2O) - \Delta H_f(N_2O) = -64{,}0 \text{ kcal/mol.}$$

Din reacţie se degajă o cantitate de căldură mai mare decît cea de ardere a hidrogenului în oxigen.

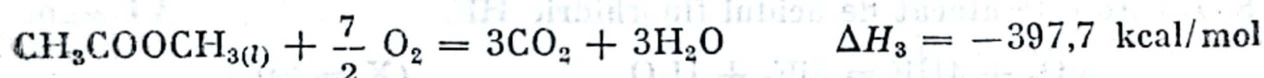
9. Ce cantitate de căldură se consumă la obţinerea a 100 g acetat de metil, la o pierdere de căldură de 30% ? Se dau, pentru aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură:



$$CH_3OH_{(l)} + \frac{3}{2}\,O_2 = CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H_1 = -170{,}9 \text{ kcal/mol}$$



$$CH_3COOH_{(l)} + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H_2 = -208{,}0 \text{ kcal/mol}$$



$$CH_3COOCH_{3(l)} + \frac{7}{2}\,O_2 = 3CO_2 + 3H_2O \qquad \Delta H_3 = -397{,}7 \text{ kcal/mol}$$

R. D. Germană 1976

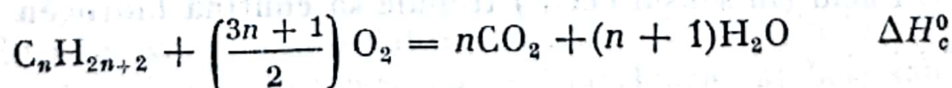


R. $CH_3COOH + CH_3OH = CH_3COOCH_3 + H_2O$

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 = +18{,}8$ kcal/mol. La obţinerea a 100 g ester $\left(\frac{100}{72} \text{ moli}\right)$ se vor consuma $18{,}8 \cdot \frac{100}{72} \cdot \frac{100 + 30}{100} \approx 34$ kcal.

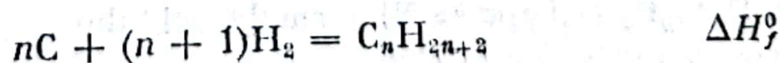
10. Un alcan cu catenă normală, a cărei căldură de formare din elemente în condiţii standard este $\Delta H_f^0 = -1\,505{,}3$ kcal/mol are căldura de combustie $\Delta H_c^0 = -845{,}3$ kcal/mol. Să se determine formula alcanului. Se cunosc ΔH_f^0(apă) $= -68{,}32$ kcal/mol; ΔH_f^0 $(CO_2) =$ $= 94{,}05$ kcal/mol.

R. Fie C_nH_{2n+2} formula alcanului, care arde în oxigen după ecuaţia:



$$C_nH_{2n+2} + \left(\frac{3n+1}{2}\right) O_2 = nCO_2 + (n+1)H_2O \qquad \Delta H_c^0$$

Ecuaţia de formare din elemente este:



$$nC + (n+1)H_2 = C_nH_{2n+2} \qquad \Delta H_f^0$$

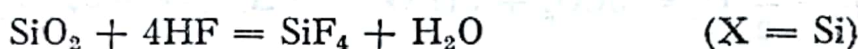
$$\Delta H_c^0 = \Delta H_f^0(\text{alcan}) - n\Delta H_f^0(CO_2) - (n+1)\Delta H_f^0(H_2O)$$

Din ultima relaţie se obţine $n = 4{,}64 \approx 5$ ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$-n pentanul).

7. Clase de combinaţii anorganice: oxizii acizi, baze, săruri

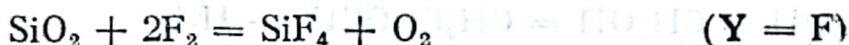
1. Oxidul unui nemetal X are proprietăţi acide destul de atenuate. Oxidul se poate dizolva (reacţie unică pentru oxizii acizi) într-un acid A, cu obţinerea unei substanţe volatile B. De asemenea, oxidul se combină cu elementul gazos Y ce formează acidul A, rezultînd aceeaşi substanţă B. Identificaţi substanţele notate cu A, B, X, Y şi scrieţi ecuaţiile reacţiilor descrise.

R. Oxizii acizi (anhidridele) nu se dizolvă în acizi. Excepţie face SiO_2 care este atacat de acidul fluorhidric HF.



$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + H_2O \qquad (X = Si)$$

(A) (B)



$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2 \qquad (Y = F)$$

2. Oxizii metalici se obţin adesea prin descompunerea termică a sărurilor. Totdeauna se pot obţine oxizi bazici prin încălzirea sărurilor? Se pot obţine astfel oxizii care nu formează săruri? Daţi un răspuns motivat şi scrieţi ecuaţiile reacţiilor corespunzătoare.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Nu, vezi problema 11-5 (oxizii neproducători de săruri — indiferenţi — sînt N_2O şi CO).

3. Determinaţi formula unui acid care conţine 19,44% Si şi 79,16% F.

R. Un acid (în sensul clasic) trebuie să conţină hidrogen înlocuibil cu metale:

$$H\% = 100 - (19{,}44 + 79{,}16) = 1{,}40.$$

Fie $H_xSi_yF_z$ ($x, y, z \in N$) formula acidului.

$$\frac{x}{1{,}40} = \frac{28y}{19{,}44} = \frac{19z}{79{,}16}; \; x = 2; \; y = 1; \; z = 6$$

H_2SiF_6 — acidul hexafluorosilicic.

4. S-a determinat experimental că o soluţie apoasă de acid HA conţine r ioni-g/l H^+ şi q moli/l acid nedisociat. Care este gradul de disociaţie al acidului ?

R. $\alpha = \frac{q}{q + r}$

5. Ce concentraţie procentuală va avea soluţia de sulfat de sodiu preparată prin amestecarea a 2 kg de soluţie 20% de H_2SO_4 cu 3 kg soluţie 12% de NaOH ? Soluţia va fi neutră ?

R. P. Ungară 1970

R. $Na_2SO_4\% = \frac{579{,}502}{5\,000} \cdot 100 = 11{,}59$; soluţia este bazică.

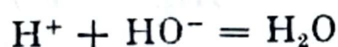
6. Cîţi cm^3 dintr-o soluţie de acid clorhidric cu $[H^+] = 0{,}4$ ion-g/l şi cîţi cm^3 dintr-o soluţie de hidroxic de sodiu cu $[HO^-] = 0{,}2$ ion-g/l trebuie amestecaţi pentru a obţine 100 cm^3 soluţie cu $[H^+] = 10^{-1{,}3}$ ion-g/l ?

R. S. România 1974

R. Fie V_a volumul de acid şi V_b volumul de bază ce trebuie amestecate (litri) :

$$V_a + V_b = 0{,}100 \qquad (1)$$

(se consideră că la amestecare nu are loc variaţie de volum).
Soluţia finală este acidă deoarece $[H^+] = 10^{-1{,}3} > 10^{-7}$, deci HCl este în exces. Reacţia de neutralizare se scrie :



$$H^+ + HO^- = H_2O$$

În urma acestei reacţii mai rămîn $(0{,}4 \cdot V_a - 0{,}2 \cdot V_b)$ ion-g H^+ :

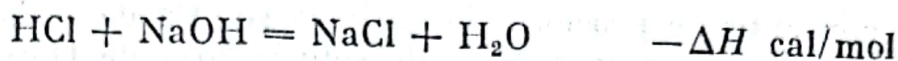
$$[H^+] = \frac{0{,}4 \cdot V_a - 0{,}2 \cdot V_b}{V_a + V_b} = 4V_a - 2V_b = 10^{-1{,}3} \qquad (2)$$

Rezultă $V_a = 41{,}686 \cdot 10^{-3}$ l ; $V_b = 58{,}314 \cdot 10^{-3}$ l.

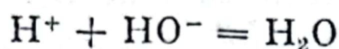
7. Într-un vas termoizolat se introduc 50 g soluţie 4% de sodă caustică şi 50 g soluţie 1,825% de acid clorhidric, ambele soluţii găsindu-se la temperatura camerei, 20°C. Temperatura soluţiei obţinute prin amestecare se măreşte la 23,4°C. Se adaugă apoi încă 70 g soluţie de acid sulfuric în exces, care se găseşte tot la temperatura camerei, 20°C. Ce temperatură va avea soluţia obţinută şi ce reziduu se obţine la vaporizarea soluţiei ? (Capacitatea calorică a tuturor substanţelor este 1 cal/g).

Olimpiada Internaţională de Chimie 1972

R. În soluţia de acid sînt $50 \cdot \frac{1,825}{100} \cdot \frac{1}{36,5} = 0,025$ moli HCl, iar în cea de bază sînt $50 \cdot \frac{4}{100} \cdot \frac{1}{40} = 0,05$ moli NaOH (exces). La amestecarea soluţiilor rezultă 100 g soluţie în care mai sînt 0,025 moli NaOH.



$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \qquad -\Delta H \text{ cal/mol}$$



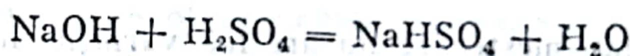
$$H^+ + HO^- = H_2O$$

Valoarea ΔH se poate determina din ecuaţia bilanţului termic: căldura cedată în reacţie este absorbită integral de soluţie, care îşi măreşte astfel temperatura:

căldura cedată = căldura absorbită

$$0,025 \cdot \Delta H = mc\Delta t = 100 \cdot 1(23,4 - 20)$$

(la neutralizarea a 0,025 moli HCl se degajă $0,025 \cdot \Delta H$ cal).
în care: m — este masa soluţiei; c — capacitatea calorică a soluţiei (cal/g); $\Delta t = t_{fin} - t_{iniț}$.
Rezultă $\Delta H = 13\,600$ cal/mol.
La adăugarea ulterioară de acid sulfuric (în exces) întreaga cantitate de NaOH rămasă este neutralizată:



$$NaOH + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O$$

Reacţia de neutralizare a unei baze tari cu un acid tare este exotermă, iar efectul termic al reacţiei $H^+ + HO^- = H_2O$ nu depinde de natura acidului sau bazei. Deci:

$$0,025\Delta H = 70 \cdot 1 \cdot (t - 20) + 100 \cdot 1(t - 23,4); \quad t = 24°C.$$

Reziduul ce se obţine la vaporizarea apei este format din 0,025 moli NaCl şi 0,025 moli $NaHSO_4$. Masa lui va fi prin urmare:

$$0,025(58,5 + 120) = 4,4625 \text{ g}.$$

8. Prin amestecarea a două soluţii de hidroxid de sodiu trebuie să se prepare o soluţie 1 *N* de hidroxid. Pentru neutralizarea a 10 cm³ soluţie 1 *N* de acid oxalic se folosesc 14,2 cm³ din prima soluţie sau 7,6 cm³ din a doua soluţie. Să se calculeze cîţi cm³ din soluţia a doua trebuie să se adauge la 500 cm³ din prima soluţie pentru a obţine o soluţie 1 *N*. Se neglijează variaţia de volum la amestecare.

R. D. Germană 1976

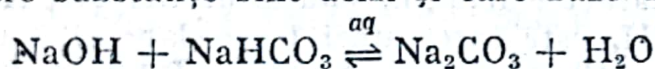
R. În 10 cm³ soluţie 1 *N* de $(COOH)_2$ sînt 0,01 vali de acid, care se vor neutraliza cu 0,01 vali de NaOH. 0,01 vali NaOH se găsesc deci în 14,2 cm³ din prima soluţie $\left(c_N = \frac{0,01}{14,2} \cdot 1\,000 = \frac{10}{14,2} \text{ vali/l}\right)$ şi în 7,6 cm³

din a doua $\left(c'_N = \frac{0{,}01}{7{,}6} \cdot 1000 = \frac{10}{7{,}6} \text{ vali/l}\right)$. 500 cm^3 din prima soluție se amestecă cu V cm^3 din a doua, rezultînd $(V + 500)$ cm^3 soluție 1 N de NaOH. Cantitatea (vali) de NaOH din acest amestec este:

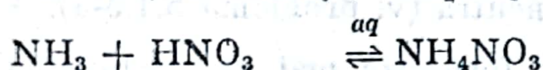
$$\frac{500}{1000} c_N + \frac{V}{1000} c'_N = (V + 500) \cdot \frac{1}{1000}$$

de unde $V = \frac{500(1 - c_N)}{c'_N - 1} = 468{,}3$ cm^3.

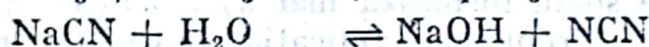
9. Să se formuleze ecuațiile următoare astfel încît să reiasă care dintre substanțe sînt acizi și care baze de tip Brönsted:



$$NaOH + NaHCO_3 \overset{aq}{\rightleftharpoons} Na_2CO_3 + H_2O$$



$$NH_3 + HNO_3 \overset{aq}{\rightleftharpoons} NH_4NO_3$$



$$NaCN + H_2O \rightleftharpoons NaOH + HCN$$



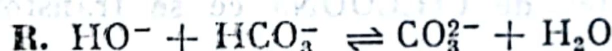
$$NaH + H_2O = NaOH + H_2$$



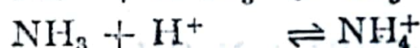
$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

R. S. România 1974

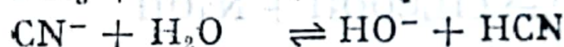
R.



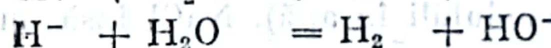
$$HO^- + HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$$



$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$



$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HO^- + HCN$$

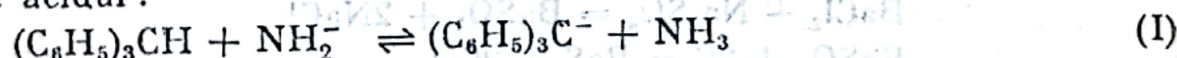


$$H^- + H_2O = H_2 + HO^-$$



$$C_2^{2-} + 2H_2O = C_2H_2 + 2HO^-$$

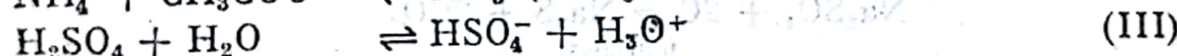
10. În reacțiile protolitice următoare stabiliți care este baza și care acidul:



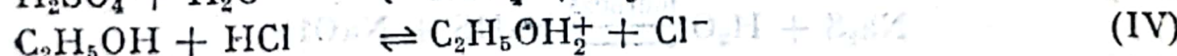
$$(C_6H_5)_3CH + NH_2^- \rightleftharpoons (C_6H_5)_3C^- + NH_3 \quad \text{(I)}$$



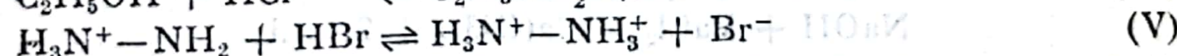
$$NH_4^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons NH_3 + CH_3COOH \quad \text{(II)}$$



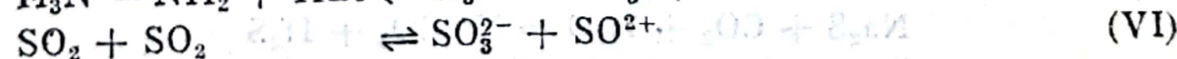
$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+ \quad \text{(III)}$$



$$C_2H_5OH + HCl \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + Cl^- \quad \text{(IV)}$$



$$H_3N^+{-}NH_2 + HBr \rightleftharpoons H_3N^+{-}NH_3^+ + Br^- \quad \text{(V)}$$



$$SO_2 + SO_2 \rightleftharpoons SO_3^{2-} + SO^{2+} \quad \text{(VI)}$$

R. Cedează protonul, deci au caracter acid $(C_6H_5)_3CH$, NH_4^+, H_2SO_4, HCl, HBr; SO_2 are în reacția (VI) caracter amfiprotic.

11. Dați exemple de săruri care la încălzire se comportă astfel: a) formează oxid acid (anhidridă); b) formează oxid indiferent; c) nu se modifică; d) își modifică culoarea; e) elimină un gaz incolor; f) elimină un gaz colorat; g) elimină apă și un gaz incolor; h) dau un reziduu format dintr-un metal; i) nu lasă reziduu.

12. Au fost preparate soluţii conţinînd cantităţi echivalente din următoarele substanţe: a) acid clorhidric şi sodă caustică; b) soluţie apoasă amoniacală şi acid bromhidric; c) potasă caustică şi acid acetic; d) acid acetic şi hidroxid de amoniu. Care este reacţia soluţiilor la indicatorii acido-bazici? Daţi un răspuns argumentat.

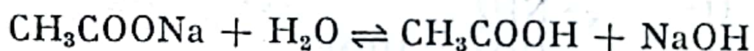
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Explicaţia acidităţii sau bazicităţii soluţiilor poate fi dată pe baza hidrolizei sării care se formează sau pe baza presupunerii că reacţia cu substanţe care disociază slab decurge incomplet. La amestecarea soluţiilor se formează sărurile NaCl, NH_4Br, CH_3COOK, CH_3COONH_4. a) nu are loc hidroliză, *p*H neutru; b) soluţia de NH_4Br (sarea unui acid tare cu o bază slabă) are un caracter acid; c) soluţia de CH_3COOK are reacţie bazică; d) CH_3COONH_4 este sarea unei baze slabe şi a unui acid slab, soluţia va fi aproximativ neutră (v. problema 5.1.3-4).

13. Se ştie că acetatul de sodiu formează mai uşor soluţii suprasaturate decît clorura de sodiu. Propuneţi explicaţia acestui fenomen.

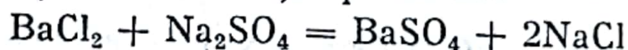
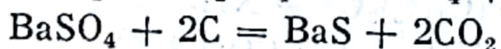
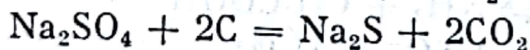
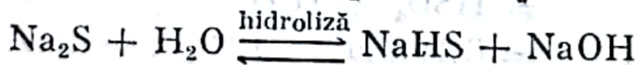
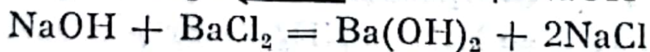
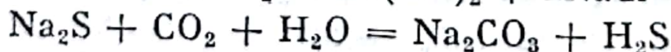
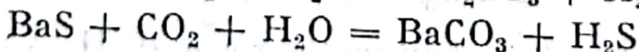
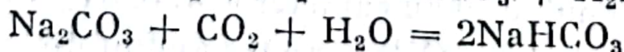
U.R.S.S. 1972

R. În apă se poate dizolva o cantitate de CH_3COONa corespunzînd soluţiei saturată + cantitatea de CH_3COONa ce se transformă după echilibrul:


$$CH_3COONa + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NaOH$$

(produşii de hidroliză sînt foarte solubili în apă). NaCl însă nu hidrolizează.

14. Folosind clorură de bariu, sulfat de sodiu, cărbune şi apă ca dizolvant, obţineţi două baze şi opt săruri.


$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl$$

$$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2$$

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + H_2O \xrightleftharpoons{\text{hidroliză}} NaHS + NaOH$$

$$NaOH + BaCl_2 = Ba(OH)_2 + 2NaCl$$

$$Na_2S + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2S$$

$$BaS + CO_2 + H_2O = BaCO_3 + H_2S$$

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$$

15. Folosind ca materii prime numai hidroxid de calciu, cărbune şi aer, obţineţi cel puţin şase substanţe gazoase, dintre care trei combustibile.

16. Folosind dioxid de siliciu, sulf, hidroxid de sodiu, aer şi apă scrieţi ecuaţiile reacţiilor de obţinere a doi oxizi, doi acizi şi cinci săruri.

17. Folosind sulfat de aluminiu, acid clorhidric, hidroxid de sodiu și apă, obțineți un acid, o bază și patru săruri.

18. Folosind aluminiu, sulf, aer și apă, obțineți trei oxizi, două săruri și doi acizi.

19. Folosind oxid de calciu, sulfat de fier, sulfat de cupru și apă obțineți patru substanțe greu solubile.

20. Folosind hidroxid de sodiu, aluminiu, sulf, fosfor, aer și apă, obțineți cel puțin cinci oxizi, cinci acizi și șase săruri.

21. Obțineți nouă substanțe folosind ca materii prime numai calcarul, cărbunele și apa. Scrieți ecuațiile reacțiilor respective.

22. Folosind hidroxid de potasiu, acid sulfuric, clorură de amoniu și apă, obțineți cinci săruri și un acid.

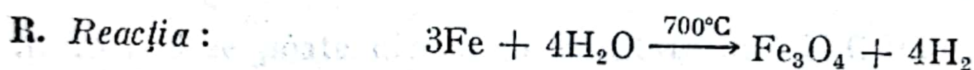
Partea a II-a

Probleme de chimie anorganică

8. Hidrogenul şi compuşii săi

1. La trecerea vaporilor de apă peste fier incandescent rezultă un reziduu cu un conţinut de $p\%$ oxigen. Se cere randamentul de obţinere a hidrogenului şi maximul lui p.

R. *Reacţia* :



$$3Fe + 4H_2O \xrightarrow{700°C} Fe_3O_4 + 4H_2$$

Iniţial (moli) :	3	exces	0	0
Final (moli) :	$3 - x$	—	$\frac{x}{3}$	$\frac{4x}{3}$

Total reziduu solid (Fe netransformat $+ Fe_3O_4$) : $56(3 - x) + 232 \cdot \frac{x}{3} = \frac{504 + 64x}{3}$ g.

Oxigenul din reziduu provine din Fe_3O_4 : $4 \cdot 16 \cdot \frac{x}{3} = \frac{64x}{3}$ grame

Rezultă :

$$O\% = \frac{\frac{64x}{3}}{\frac{504 + 64x}{3}} \cdot 100 = p, \text{ de unde } x = \frac{504p}{64(100 - p)};$$

$$\eta\% = \frac{\text{Fe transformat}}{\text{total Fe iniţial}} \cdot 100 = \frac{x}{3} \cdot 100 = \frac{\frac{504p}{64(100 - p)}}{3} \cdot 100 =$$

$$= \frac{168p}{64(100 - p)} \cdot 100 = 262{,}5 \cdot \frac{p}{100 - p}.$$

O% maxim avem atunci cînd reziduul nu conține fier, ci numai Fe_3O_4 (randamentul de transformare a fierului în oxid este 100%):

$$\max p = \lim_{\eta \to 100} \frac{100\eta}{262{,}5 + \eta} = \frac{100 \cdot 100}{262{,}5 + 100} = 27{,}58\% \text{ (=conținutul oxigen\%}$$

al Fe_3O_4).

2. Cît hidrogen (273 K, 1 atm) se poate obține din 1 000 m^3 gaz de rafinărie prin reformare în prezența vaporilor de apă, urmată de convertire? Gazul de rafinărie are următoarea compoziție procentuală în volume: $CH_4 = 24\%$; $C_2H_6 = 13\%$; $C_3H_8 = 3\%$; $C_4H_{10} = 25\%$; $H_2 = 35\%$. Se va considera că pentru cele două etape împreună randamentul este de 95%.

R. D. Germană 1976.

R. 1 000 m^3 gaz de rafinărie este format din $V_1 = 240$ m^3 CH_4, $V_2 = 130$ m^3 C_2H_6, $V_3 = 30$ m^3 C_3H_8, $V_4 = 250$ m^3 C_4H_{10} și $V_5 = 350$ m^3 H_2. Reacțiile de reformare sînt următoarele:



$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \qquad C_3H_8 + 3H_2O = 3CO + 7H_2$$

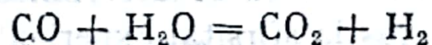


$$C_2H_6 + 2H_2O = 2CO + 3H_2 \qquad C_4H_{10} + 4H_2O = 4CO + 9H_2$$

Considerînd $\eta = 100\%$, din aceste reacții se obțin:

$$V = (3V_1 + 5V_2 + 7V_3 + 9V_4)\ m^3 \quad H_2 \text{ și}$$
$$V' = (V_1 + 2V_2 + 3V_3 + 4V_4)\ m^3\ CO.$$

Reacția de convertire a CO este:



$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Din V' m^3 CO se obțin V' m^3 H_2. Volumul total de hidrogen obținut, pentru un randament global de 95%, este:

$$V_{H_2} = V_5 + (V + V') \cdot \frac{\eta}{100} = 350 + 0{,}95(4V_1 + 7V_2 + 10V_3 + 13V_4) = $$
$$= 5\,499\ m^3.$$

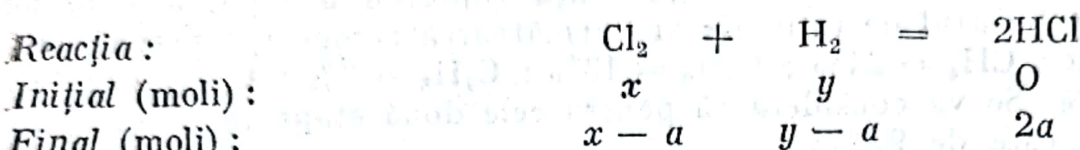
3. Un amestec de hidrogen și clor a fost introdus într-un vas închis și iradiat cu lumină difuză. După un timp, conținutul masic de clor liber în vas s-a redus la 20% față de început, iar în amestecul format s-a găsit 30% HCl în volume. Determinați compoziția amestecului inițial de gaze (procente de volum).

Olimpiadă, U.R.S.S.

R. Amestecul inițial, format din x moli Cl_2 ($71x$ grame) și y moli H_2 are compoziția volumică:

$$Cl_2\% = \frac{x}{x+y}\cdot 100 \qquad (1)$$

$$H_2\% = \frac{y}{x+y}\cdot 100 \qquad (2)$$



Reacția:	Cl_2 +	H_2 =	$2HCl$
Inițial (moli):	x	y	0
Final (moli):	$x - a$	$y - a$	$2a$

Total amestec gazos final (moli): $x + y$

Amestecul final conține:

$$HCl\% = \frac{2a}{x+y}\cdot 100 = 30 \text{ (în volume)} \qquad (2)$$

și $71(x - a)$ g Cl_2.

$$\frac{\text{masa finală de } Cl_2}{\text{masa inițială de } Cl_2} = \frac{71\cdot(x-a)}{71\cdot x} = \frac{20}{100} \qquad (3)$$

Din (2) și (3) rezultă: $\frac{x}{x+y}\cdot 100 = 18,75$, relație identică cu (1).

$$Cl_2\% = 18,75;\ H_2\% = 81,25.$$

4. Într-un vas cu capacitatea de 2 l se introduc 8 g hidrogen, 48 g oxigen și 3,55 g clor. Prin acest amestec se trece o scînteie electrică, apoi vasul se răcește la 0°C. Să se determine presiunea și compoziția amestecului gazos din vas la sfîrșitul experienței.

U.R.S.S. 1972

R. $p = \frac{nRT}{V} = 11,75$ atm, unde $n = 1,05$ moli gaz ($H_2 + HCl$).

(S-au neglijat: volumul apei lichide de 0°C, tensiunea de vapori a apei la 0°C și solubilitatea HCl și H_2 în apă).

5. În urma reacției dintre clor și hidrogen se constată că unul din gazele reactante este în exces. Știind că volumul inițial al amestecului a fost 448 l (c.n.) și că densitatea amestecului după reacție este 1,55 în raport cu azotul, să se determine volumele de clor și hidrogen din amestecul inițial.

Olimpiadă 1977

R. Amestecul inițial, format din x moli H_2 și y moli Cl_2, are volumul

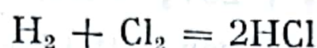
$$22{,}4(x + y) = 448\ \text{l} \qquad (1)$$

$$x + y = 20 \qquad (1)$$

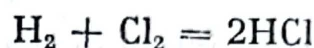
Sînt posibile următoarele două cazuri :

a) H_2 *în exces* ($x > y$)

b) Cl_2 *în exces* ($x < y$)



$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$



$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

	a) H_2	Cl_2	HCl	b) H_2	Cl_2	HCl
Inițial (moli) :	x	y	0	x	y	0
Final (moli)	$x - y$	0	$2y$	0	$y - x$	$2x$
Total amestec (moli) :	$x + y$			$x + y$		

$$\overline{M} = \frac{2y \cdot 36{,}5 + (x - y)2}{x + y} = 28 \cdot 1{,}55 = 43{,}4\ ; \quad \overline{M} = \frac{2x \cdot 36{,}5 + (y - x)71}{x + y} = 43{,}4$$

De unde (pentru ambele cazuri) :

$$2x + 71y = 868 \qquad (2)$$

$$x = 8,\ y = 12 \text{ (clorul în exces)}$$

$$V_{Cl_2} = 22{,}4y = 268{,}8\ \text{l}\ ;\ V_{H_2} = 22{,}4x = 179{,}2\ \text{l}.$$

6. Se produce detonația unui amestec ce conține $q\%$ Cl_2 în volume, restul hidrogen. Care este compoziția volumetrică a amestecului de gaze obținut în urma reacției ?

R. a) $q = 50\%$, $HCl\% = 100$;

b) $q > 50\%$, $HCl\% = 2(100 - q)$, $Cl_2\% = 2q - 100$;

c) $q < 50\%$, $HCl\% = 2q$; $H_2\% = 100 - 2q$.

7. Un volum de 10 l amestec de etan, etilenă și acetilenă cu densitatea relativă față de hidrogen 14,3, este diluat cu hidrogen. Amestecul nou format are densitatea relativă față de hidrogen 7,65. Acest amestec gazos este trecut peste un catalizator de nichel, volumul lui devenind 13 l. Determinați compoziția volumetrică a amestecului inițial. (Volumele sînt măsurate în aceleași condiții de presiune și temperatură).

R. P. Bulgaria 1973.

R. În amestecul inițial sînt V_1 l C_2H_6, V_2 l C_2H_4 și V_3 l C_2H_2 :

$$V_1 + V_2 + V_3 = 10 \qquad (1)$$

Masa moleculară medie a acestui amestec este:

$$\overline{M} = \sum_{i=1}^{3} x_i M_i = \sum_{i=1}^{3} \frac{V_i}{V_T} \cdot M_i = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{3} V_i M_i =$$

$$= \frac{1}{10}(30V_1 + 28V_2 + 26V_3) = 14{,}3 \cdot 2 = 28{,}6$$

$$30V_1 + 28V_2 + 26V_3 = 286 \qquad (2)$$

La amestecul inițial se adaugă V l hidrogen, astfel încît masa moleculară medie a noului amestec devine:

$$\overline{M}' = \frac{30V_1 + 28V_2 + 26V_3 + 2V}{10 + V} = 7{,}65 \cdot 2 = 15{,}3;$$

$$30V_1 + 18V_2 + 26V_3 - 13{,}3V = 153. \qquad (3)$$

În prezența nichelului (catalizator) au loc hidrogenării totale ale hidrocarburilor nesaturate (C_2H_4 și C_2H_2):



$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6; \quad C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6.$$

Pentru hidrogenare se consumă $(V_2 + 2V_3)$ l de hidrogen, volumul amestecului rezultat (format din C_2H_6 și excesul de H_2) devenind:

$$V_1 + V_2 + V_3 + V - V_2 - 2V_3 = 13$$

$$V_1 - V_3 + V = 13. \qquad (4)$$

Din ecuațiile de mai sus rezultă $V_1 = 6$, $V_2 = 1$, $V_3 = 3$, $V = 10$

$$C_2H_6\% = \frac{V_1}{10} \cdot 100 = 60; \; C_2H_4\% = 10; \; C_2H_2\% = 30\%.$$

8. Hidrogenul, la presiune normală, disociază astfel:

3% la 2 500°C, 15% la 3 000°C și 82% la 4 000°C.

Care este densitatea hidrogenului la fiecare din temperaturile indicate?

R. $H_2 \rightleftharpoons 2H$. Densitatea amestecului $H_2 + H$ la temperatura T K este, conform problemei 4.1-18:

$$\rho_T = \frac{p\overline{M}_e}{RT} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{\nu_0 M_{A_0}}{\nu_0 + \alpha\Delta\nu} = \frac{p}{RT} \cdot \frac{M_{H_2}}{1 + \alpha}.$$

$$\rho_{2773} = 8{,}54 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}; \; \rho_{3273} = 6{,}48 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}; \; \rho_{4273} = 3{,}13 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}.$$

9. Să se determine formula unei hidruri volatile, cunoscînd densitatea ei în raport cu aerul $d = 1{,}176$.

R. Fie $\mathcal{R}H_x$ formula hidrurii, x fiind valența elementului $\mathcal{R}$, cu masa atomică A. Rezultă: $M_{\mathcal{R}H_x} = A + x = 28{,}9 \cdot d \approx 34$

$$A = 34 - x$$

Ţinînd seama că valenţa faţă de hidrogen este maximum 4, $x \in \{1, 2, 3, 4\}$ şi de valorile A din tabelul periodic, sînt posibile următoarele cazuri: a) $x = 1$, $A = 33$ (imposibil); b) $x = 2$, $A = 32$ ($\mathcal{R} = S$), formula hidrurii este H_2S; c) $x = 3$, $A = 31$ ($\mathcal{R} = P$), formula hidrurii este PH_3; d) $x = 4$, $A = 30$ (imposibil).

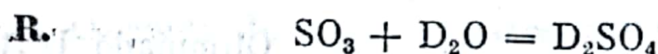
10. Hidrogenul prezintă trei izotopi mai cunoscuţi: protiul ${}^1_1H$, deuteriul D(${}^2_1H$) şi tritiul T(${}^3_1H$). Cîte variante de hidrogen molecular pot exista?

R. Molecula diatomică de hidrogen se poate găsi în următoarele variante izotopice: 1) H_2; 2) D_2; 3) T_2; 4) HD; 5) HT; 6) DT.

11. Propuneţi cele mai simple metode de obţinere a compuşilor D_2SO_4, KOD, ND_3 şi C_2D_2 folosind ca singur reactiv deuterat apă grea.

R. P. Bulgaria 1973

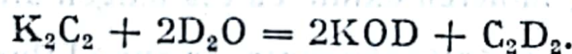
R.



$$SO_3 + D_2O = D_2SO_4$$



$$K_3N + 3D_2O = 2KOD + ND_3$$



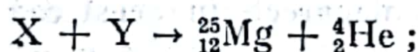
$$K_2C_2 + 2D_2O = 2KOD + C_2D_2.$$

12. Ca rezultat al unei anumite reacţii s-au format două substanţe cu masele moleculare 4 şi 25. Analizaţi posibilitatea diverselor variante de răspuns. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor care pot avea loc.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Singurele substanţe cu masa moleculară egală cu 4 sînt: deuteriul (D_2), hidrura de tritiu (HT) şi heliul (${}^4_2He$). Substanţe cu masele moleculare egale cu 25 trebuie căutate printre combinaţiile elementelor cu mase atomice mai mici de 25.

a) He s-ar putea obţine împreună cu izotopul ${}^{25}_{12}Mg$ dintr-o reacţie nucleară (ipotetică):



$$X + Y \rightarrow {}^{25}_{12}Mg + {}^4_2He;$$

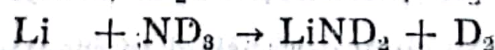
b) deuteriul se poate obţine, analog hidrogenului, din reacţiile:



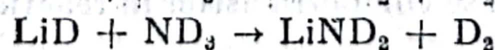
$$Li + D_2O \rightarrow LiOD + D_2$$



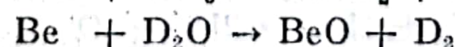
$$LiD + D_2O \rightarrow LiOD + D_2$$



$$Li + ND_3 \rightarrow LiND_2 + D_2$$

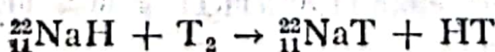


$$LiD + ND_3 \rightarrow LiND_2 + D_2$$



$$Be + D_2O \rightarrow BeO + D_2$$

c) hidrura de tritiu HT ar putea rezulta dintr-o reacţie de schimb izotopic (ipotetică):



$${}^{22}_{11}NaH + T_2 \rightarrow {}^{22}_{11}NaT + HT$$

9. Elementele grupei a VII-a principală (halogenii) și compușii lor

1. O cantitate de 200 mg minereu oxidic s-a tratat cu un agent fluorurant, transformîndu-se astfel oxizii în fluoruri. Excesul de reactiv și produsele volatile s-au îndepărtat prin încălzire și s-au obținut 255 mg precipitat uscat. Determinați compoziția procentuală a oxigenului în minereul inițial. Impuritățile căror elemente deranjează desfășurarea acestei analize și de ce?

Olimpiadă U.R.S.S.

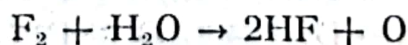
R. În 200 mg minereu oxidic cu c% oxigen sînt $200 \cdot \frac{c}{100} = 2c$ mg oxigen și $(200 - 2c)$ mg alte elemente. În cursul fluorurării, fiecare atom de oxigen este înlocuit de 2 atomi de fluor. Precipitatul de fluoruri este format din $(200 - 2c)$ mg elemente și $255 - (200 - 2c) = (55 + 20)$mg de fluor.

$$\begin{array}{ll} \text{oxigen (g)} & \text{fluor (g)} \end{array}$$
$$\begin{vmatrix} 16 & 2 \cdot 19 \\ 2c & 55 + 2c \end{vmatrix} = 0 \; ; \; c = 20\%$$

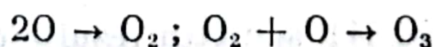
Pot să deranjeze determinarea analitică elementele care formează fluoruri volatile (siliciul, sulful, arsenul etc.) și cele care își modifică valența (se oxidează, F_2 fiind un oxidant foarte puternic), de exemplu Fe(II), Mn(II), Sn(II), deoarece în acest caz se încalcă stoichiometria $(O : F \neq 1 : 2)$.

2. Un element gazos X reacționează energic cu apa, chiar la temperaturi scăzute, cu degajare de oxigen, amestecat cu ozon. Care este elementul X? Scrieți ecuația reacției care are loc.

R. Elementul care se comportă astfel în reacția cu apă este fluorul:



$$F_2 + H_2O \rightarrow 2HF + O$$

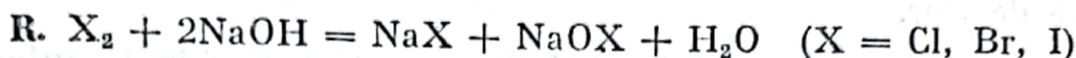


$$2O \rightarrow O_2 \; ; \; O_2 + O \rightarrow O_3$$

În reacție se mai formează H_2O_2 $(H_2O + O \rightarrow H_2O_2)$, ozonați, F_2O etc.

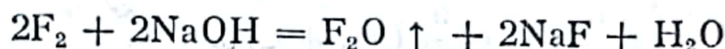
3. Sub acţiunea unui halogen asupra a 400 g soluţie 2% de NaO se eliberează un gaz care în interacţiune cu vapori de apă formează 2,24 l oxigen (c.n.). Care halogen şi în ce cantitate a intrat în reacţie ? Scrieţi ecuaţia reacţiei corespunzătoare.

Olimpiadă U.R.S.S.

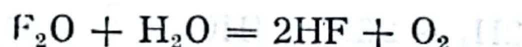


R. $X_2 + 2NaOH = NaX + NaOX + H_2O$ (X = Cl, Br, I)

Dintre halogeni numai F_2 reacţionează cu soluţia apoasă de NaOH cu degajare de gaz :



$$2F_2 + 2NaOH = F_2O \uparrow + 2NaF + H_2O$$



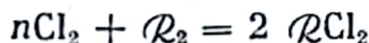
$$F_2O + H_2O = 2HF + O_2$$

$2F_2O_2$; 2,24 l O_2 (0,1 moli) se obţin din 0,2 moli F_2 (7,6 g).

3. O cantitate de clor gazos reacţionează complet într-un vas ermetic închis, cu o cantitate de gaz diatomic $\mathcal{R}_2$ în prezenţa luminii Să se afle valenţa elementului $\mathcal{R}$, ştiind că presiunea în vas nu se schimbă după reacţie.

Olimpiadă 1976

R. Considerînd clorul monovalent, iar elementul $\mathcal{R}$ de valenţă n, ecuaţia reacţiei este următoarea :



$$nCl_2 + \mathcal{R}_2 = 2\ \mathcal{R}Cl_2$$

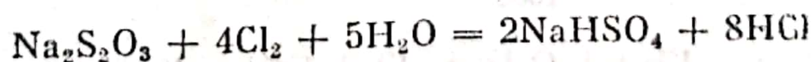
Presiunea fiind constantă după reacţie, rezultă că numărul de particule nu s-a modificat, $\Delta\nu = 0$. Rezultă $n + 1 = 2$, $n = 1$. Elementul $\mathcal{R}$ este monovalent.

4. Se introduce 1 m³ amestec gazos ce conţine clor (la 1,5 atm şi 20°C) în 3 000 cm³ soluţie 0,75M de tiosulfat de sodiu. Întreaga cantitate de tiosulfat se oxidează la sulfat, în timp ce conţinutul de clor al amestecului gazos scade la 6,55% în volume. Care a fost conţinutul procentual volumetric de clor al amestecului iniţial ? (Celelalte componente ale amestecului gazos nu reacţionează cu $Na_2S_2O_3$).

R. P. Ungară 1975

R. Cei $n = \frac{pV}{RT} = 62,43$ moli ai amestecului iniţial conţin n' moli Cl_2.

În soluţia de tiosulfat, cei $3\,000 \cdot \frac{0,75}{1000} = 2,25$ moli $Na_2S_2O_3$ absorb $n'' = 4 \cdot 2,25 = 9$ moli Cl_2.



$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2NaHSO_4 + 8HCl$$

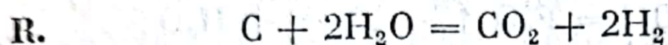
Mai rămîn $(n - n'')$ moli de gaz, ce conţine :

$$Cl_2\,\% = \frac{n' - n''}{n - n''} \cdot 100 = 6,55\ ;\ n' \approx 12,5.$$

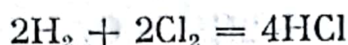
În amestecul iniţial au fost deci : $\frac{n'}{n} \cdot 100 = 20,02$ procente volumetrice de clor.

5. Cum se obţine acid clorhidric concentrat şi diluat, avînd la dispoziţie doar clor, cocs şi apă ?

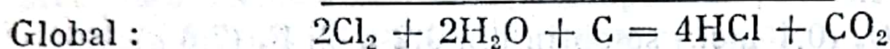
Olimpiadă U.R.S.S.



R. $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$



$2H_2 + 2Cl_2 = 4HCl$



Global : $2Cl_2 + 2H_2O + C = 4HCl + CO_2$

Se obţine astfel industrial HCl de 14,5%. Pentru obţinerea HCl concentrat se distilă soluţia de 14,5% în coloane, la 119°C ; pe la partea superioară a coloanelor curge H_2SO_4 98%.

6. Se distilă 280 cm³ soluţie 14,5% de acid clorhidric (cu densitatea 1,07 g/cm³). Rezultă 200 cm³ de distilat ce conţine 10,5% HCl şi are densitatea 1,05 g/cm³. Ce concentraţie procentuală are soluţia rămasă în balon ? (Se neglijează cantitatea de soluţie rămasă pe pereţii refrigerentului.)

R. P. Ungară 1970

R. $c = 23,875\%$.

7. Credeţi că acţiunea acidă a HCl este mai puternică în stare gazoasă sau în soluţie apoasă ? Explicaţi de ce.

R. În soluţie, unde acidul clorhidric (substanţă covalentă) este disociat în ioni H^+ şi Cl^-.

8. Pentru a stabili compoziţia unei soluţii care conţine HCl şi NaCl se procedează astfel : 1,6 g din soluţie se neutralizează cu 65 cm³ soluţie 0,1 *N* de NaOH, după care în soluţia neutră rezultată, se determină ionul clorură prin metoda argentometrică, folosindu-se 80,4 cm³ soluţie 0,1 N de $AgNO_3$. Calculaţi concentraţia procentuală în HCl şi NaCl a soluţiei iniţiale.

R. D. Germană 1976

R. În 1,6 g soluţie iniţială sînt x moli HCl şi y moli NaCl, restul fiind apă. Din reacţia HCl cu NaOH rezultă :

$$x = 65 \cdot \frac{0,1}{1000} = 65 \cdot 10^{-4} \text{ moli NaCl} \qquad (1)$$

Soluţia obţinută după neutralizare conţine $(x+y)$ moli NaCl, ce vor reacţiona ($NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$) cu:

$$x + y = 80{,}4 \cdot \frac{0{,}1}{1000} \text{ vali } (= \text{moli}) \text{ de } AgNO_3 \qquad (2)$$

$$HCl\% = \frac{36{,}5x}{1{,}6} \cdot 100 = 14{,}82\,; \quad NaCl\% = \frac{58{,}5y}{1{,}6} \cdot 100 = 5{,}63.$$

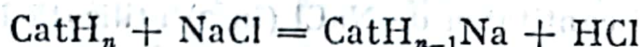
9. 100 mg amestec de NaCl şi KCl se dizolvă în apă iar soluţia obţinută se trece peste un schimbător de cationi. Acidul rezultat se titrează cu 14,52 cm³ soluţie 0,1 *N* de NaOH. Ce compoziţie masică a avut amestecul de cloruri?

R. D. Germană 1976

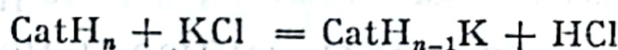
R. Amestecul conţine x moli NaCl şi y moli KCl:

$$58{,}5x + 74{,}5y = 0{,}1 \qquad (1)$$

La trecerea soluţiei de cloruri peste răşina schimbătoare de cationi, cationii Na^+ şi K^+ sînt înlocuiţi prin ioni de hidrogen H^+:



$$CatH_n + NaCl = CatH_{n-1}Na + HCl$$



$$CatH_n + KCl = CatH_{n-1}K + HCl$$

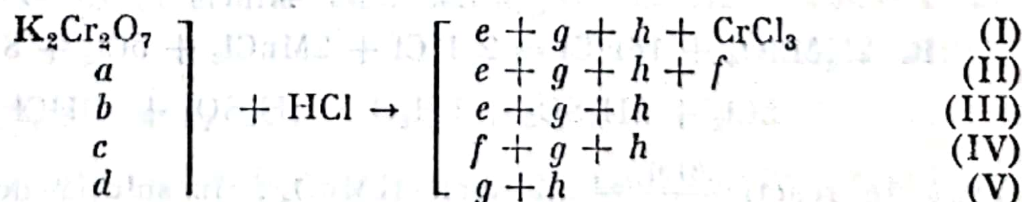
Prin acest proces se obţin:

$$x + y = 14{,}52 \cdot \frac{0{,}1}{1000} \text{ moli de HCl} \qquad (2)$$

Din ecuaţiile (1) şi (2) rezultă: $x = 5{,}1087 \cdot 10^{-4}$; $y = 9{,}4112 \cdot 10^{-4}$.

$$NaCl\% = \frac{58{,}5x}{0{,}1} \cdot 100 = 29{,}88\,; \quad KCl\% = \frac{74{,}5y}{0{,}1} \cdot 100 = 70{,}11.$$

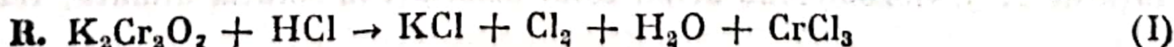
10. Se consideră următoarele reacţii:



$$\left.\begin{array}{r} K_2Cr_2O_7 \\ a \\ b \\ c \\ d \end{array}\right| + HCl \rightarrow \left[\begin{array}{ll} e + g + h + CrCl_3 & (I) \\ e + g + h + f & (II) \\ e + g + h & (III) \\ f + g + h & (IV) \\ g + h & (V) \end{array}\right.$$

Să se identifice substanţele notate cu literele *a, b, c, d, e, f, g* şi *h*, scriind ecuaţiile reacţiilor cuprinse în schemă.

Olimpiadă 1974



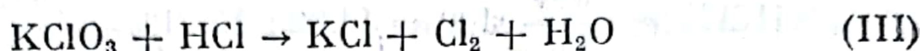
R. $K_2Cr_2O_2 + HCl \rightarrow KCl + Cl_2 + H_2O + CrCl_3 \qquad (I)$

Din reacția substanței *a* cu HCl se obține o substanță *f* și de asemenea KCl, Cl_2 și H_2O. *a* este deci un oxidant care trebuie să conțină în moleculă atomi de K și O, iar în urma reacției cu HCl să formeze 4 produși, $a = KMnO_4$:



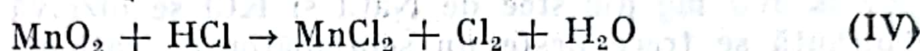
$$KMnO_4 + HCl \rightarrow KCl + H_2O + Cl_2 + MnCl_2 \qquad (II)$$

Substanța *b* este un oxidant ce conține K și O, eventual și Cl. $b = KClO_3$:



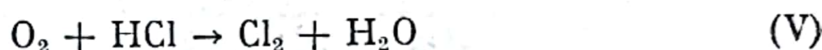
$$KClO_3 + HCl \rightarrow KCl + Cl_2 + H_2O \qquad (III)$$

c conține Mn și O : MnO_2



$$MnO_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O \qquad (IV)$$

Din compararea reacției (II) cu reacția (IV) rezultă că *e* este KCl iar *g* și *h*, Cl_2 și H_2O. *d* nu poate să fie decît oxigenul :

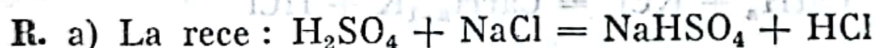


$$O_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + H_2O \qquad (V)$$

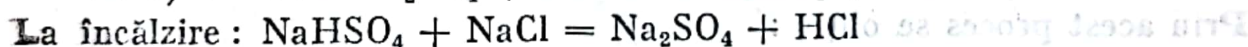
11. Prin acțiunea la rece a acidului sulfuric asupra unui exces de NaCl anhidru, se eliberează 56 l de produs gazos (c.n.). Dacă după încetarea reacției se încălzește amestecul substanțelor solide, se degajă un produs gazos, care, trecut prin 5 l soluție 0,5 *N* de $AgNO_3$ antrenează precipitarea completă a ionului Ag^+;

a) scrieți ecuațiile reacțiilor ce au loc la rece și în timpul încălzirii ; b) Calculați cantitatea de NaCl (în g) utilizată în cele două etape.

R. P. Polonă 1978



R. a) La rece : $H_2SO_4 + NaCl = NaHSO_4 + HCl$



La încălzire : $NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$

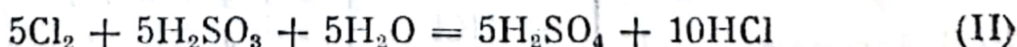
b) În ambele etape s-au utilizat $5 \cdot 58{,}5 = 292{,}5$ g NaCl

12. 31,6 g permanganat de potasiu au reacționat complet cu HCl concentrat. Produsul gazos al reacției se consumă în întregime în reacție cu 625 cm^3 soluție 0,8 *M* de H_2SO_3. Determinați concentrația ionilor de hidrogen în soluția obținută prin reacția gazului cu H_2SO_3. Ce volum de soluție 36% de HCl ($\rho = 1{,}18$ g/cm^3) este necesar în reacția cu permanganatul de potasiu ?

Olimpiadă U.R.S.S.



R. $2KMnO_4 + 16HCl = 2\ KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O \qquad (I)$



$$5Cl_2 + 5H_2SO_3 + 5H_2O = 5H_2SO_4 + 10HCl \qquad (II)$$

Intră în reacție $\frac{31{,}6}{158} = 0{,}2$ moli $KMnO_4$; în soluția de H_2SO_4 sînt $0{,}625 \cdot 0{,}8 = 0{,}5$ moli H_2SO_4. În urma reacției (II) se obțin 0,5 moli H_2SO_4 și 0,1 moli HCl. Neglijînd creșterea de volum a soluției ca urmare a reacției (II), se poate spune că soluția este 0,8 *M* față de H_2SO_4 și 1,6 *M* față de HCl. Considerînd acizii total disociați în soluția diluată, rezultă

că în soluția finală sînt: $[H^+] = 2 \cdot 0{,}8 + 1{,}6 = 3{,}2$ ion-g/l. Conform ecuației (I), în reacția cu 0,2 moli $KMnO_4$ intră 1,6 moli HCl, ce se vor găsi în $\frac{1{,}6}{11{,}6} \cdot 1\,000 = 137$ cm^3 soluție.

$$c_M = \frac{10\rho c_p}{M} = 11{,}6 \text{ moli/l.}$$

13. Pentru determinarea formulei unui oxid al clorului s-a procedat astfel (Gay-Lussac): gazul aflat într-un tub capilar s-a încălzit, obținîndu-se astfel descompunerea lui, fără explozie, în elemente. Clorul a fost absorbit de potasă, după care oxigenul rămas a fost transvazat într-un tub și măsurat. S-a găsit astfel că 100 volume de gaz studiat conțin 32,9 volume de clor și 67,1 volume de oxigen. Densitatea vaporilor gazului la 10,5°C este 34,5 în raport cu hidrogenul. Găsiți formula gazului supus analizei și scrieți reacția lui de dizolvare în alcalii.

R. Fie Cl_xO_y formula oxidului ($x, y \in N$). Amestecul gazos obținut la descompunere conține clor și oxigen în aceeași proporție cu cea care există în compusul supus analizei:

$$\frac{V_m \cdot x}{V_m \cdot y} = \frac{x}{y} = \frac{32{,}9}{67{,}1} \qquad (1)$$

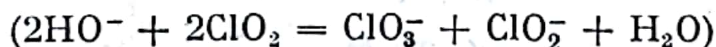
Cunoscînd densitatea, se poate calcula masa moleculară a oxidului:

$$d_{H_2} = \frac{M}{2} = \frac{35{,}5x + 16y}{2} = 34{,}5 \qquad (2)$$

Din (1) și (2) rezultă $x \approx 1$ și $y \approx 2$. Gazul este ClO_2.



$$2KOH + 2ClO_2 = KClO_3 + KClO_2 + H_2O$$



$$(2HO^- + 2ClO_2 = ClO_3^- + ClO_2^- + H_2O)$$

14. În natură bromul, cu masa atomică 79,92, se prezintă ca un amestec de izotopi. Știind că cei doi izotopi au masele atomice 79 și respectiv 81, să se determine compoziția procentuală a amestecului.

Olimpiadă 1975

R. 54% ^{79}Br și 46% ^{80}Br.

15. La o soluție ce conține 1,600 g KBr s-au adăugat 5 g brom brut, conținînd ca impuritate clor. După evaporarea amestecului, s-au obținut 1,155 g reziduu solid. Determinați conținutul procentual de clor în preparatul de brom brut.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. În 5 g brom brut sînt x moli de clor. La încălzirea KBr cu bromul brut are loc reacția :



$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2$$

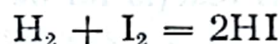
Inițial (moli) :	$n = \frac{1,6}{119}$	x	0	0
Final (moli) :	$n - 2x$	0	$2x$	x

Reziduul solid, format din KBr și KCl (bromul se volatilizează) are masa =

$$119(n - 28) + 74,5 \cdot 2x = 1,155 \text{ g} ; \; x = 5 \cdot 10^{-3} \text{ moli.}$$

Bromul brut conține deci : $Cl_2\% = \frac{71x}{5} \cdot 100 = 7,1.$

16. Constanta de echilibru a reacției

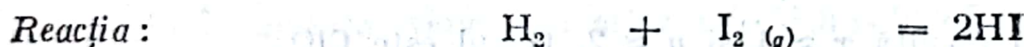


$$H_2 + I_2 = 2HI$$

este 70,0 la 600°C. 1) Cîte procente din iodul introdus sînt transformate pînă la atingerea echilibrului, dacă reactanții sînt amestecați într-un raport molar de : a) 1 : 1 ; b) 2 : 1 ; 2) Cîți moli de H_2 trebuie amestecați cu un mol I_2 pentru a asigura transformarea iodului inițial în acid iodhidric în proporție de 99%, după atingerea echilibrului la 600°C ?

Olimpiada Internațională de Chimie 1975

R. Fie $n : 1$ raportul molar inițial $H_2 : I_2$ și λ gradul de transformare.



Reacția :	H_2	+	$I_{2\,(g)}$	=	$2HI$
La echilibru (moli) :	$n - \lambda$		$1 - \lambda$		2λ
Total amestec în echilibru (moli) :	$n + 1$				

$$K = \frac{x_{HI}^2}{x_H \cdot x_I} = \frac{\left(\frac{2\lambda}{n+1}\right)^2}{\frac{n-\lambda}{n+1} \cdot \frac{1-\lambda}{n+1}} = \frac{4\lambda^2}{(n-\lambda)(1-\lambda)} = 70$$

1) a) $n = 1$; $K = \frac{4\lambda^2}{(1-\lambda)^2} = 70$; $\lambda = \frac{35 - \sqrt{70}}{33} = 0,8071$ (80,71%)

b) $n = 2$; $K = \frac{4\lambda^2}{(2-\lambda)(1-\lambda)} = 70$; $\lambda = \frac{105 - \sqrt{1\,785}}{66} = 0,9507$ (95,07%)

2) $\lambda = 0,99$; $K = 70 = \frac{4 \cdot (0,99)^2}{(n - 0,99)(1 - 0,99)}$; $n = 6,59.$

17. La determinarea masei moleculare a unei halogenuri de amoniu prin metoda Victor-Mayer s-a obținut o densitate a vaporilor față de aer, la temperaturi ridicate, $d = 0{,}9$. Să se determine formula compusului și să se dea toate explicațiile necesare.

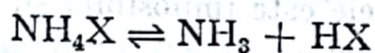
R. Formula halogenurii de amoniu este NH_4X, cu masa moleculară :

$$M = 14 + 4 + A = 18 + A \qquad (1)$$

Valoarea experimentală este

$$M' = 28{,}9 \cdot d = 26{,}01 \qquad (2)$$

Egalînd (1) cu (2) se obține $A = M' - 18 \cong 8$. Rezultatul este evident eronat, dat fiind că cel mai ușor halogen, fluorul, are masa atomică 19. O explicație posibilă a rezultatului experimental ar fi disocierea halogenurii la acea temperatură :



$$NH_4X \rightleftharpoons NH_3 + HX$$

Masa moleculară medie a amestecului gazos $NH_4X + NH_3 + HX$ este

$$\overline{M} = M' = \frac{M}{1 + \alpha} \text{ (vezi problema 4.1.-18)}$$

De unde :

$$\alpha = \frac{M - 26}{26} \qquad (3)$$

Cum însă $\alpha \in (0, 1]$ rezultă condiția :

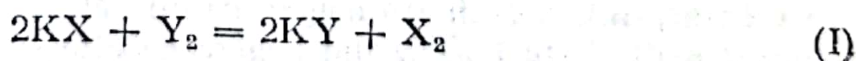
$$0 < \frac{M - 26}{26} \leqslant 1 \qquad (4)$$

$$8 < A \leqslant 34 \qquad (5)$$

Inegalitatea (5) este verificată numai de fluor, cu $A = 19$ ($M = 37$)

$$\alpha = \frac{37 - 26}{26} = 0{,}4230 \ (42{,}30\%).$$

18. Halogenul X_2 reacționează cu halogenura de potasiu KY după ecuația :



$$2KX + Y_2 = 2KY + X_2 \qquad (I)$$

iar cu KOH, la rece, după ecuația :



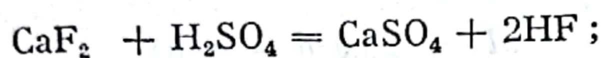
$$2KOH + X_2 = KXO + KX + H_2O \qquad (II)$$

Soluția de halogen Y_2 în sulfură de carbon are o culoare maron. Care sînt halogenii notați cu X și Y ?

R. S. Cehoslovacă 1977

R. X nu poate fi fluorul, care nu formează oxoacizi de tipul HFO. De asemenea, X nu poate fi iodul, care nu ar putea înlocui clorul sau bromul din sărurile lor (reactivitatea halogenilor scade în grupă de la fluor la iod). Deci există posibilitățile (X = Cl, Y = Br sau I) sau (X = Br, Y = I). După culoarea soluției de CS_2 se identifică Y = brom. Mai reactiv decît bromul este clorul, X = Cl.

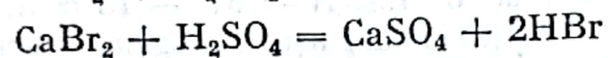
19. Se dau ecuațiile:



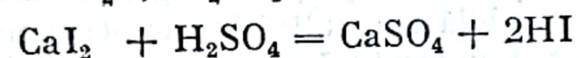
$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF;$$



$$CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HCl;$$



$$CaBr_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HBr$$

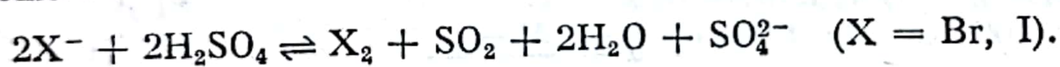


$$CaI_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HI.$$

Arătați dacă vreuna din ele este imposibilă și, dacă este cazul, explicați de ce.

Olimpiadă 1973

R. HBr și HI nu se pot obține prin tratarea bromurilor, respectiv iodurilor, cu acizii concentrați H_2SO_4 sau HNO_3 din cauza oxidării lor la element:

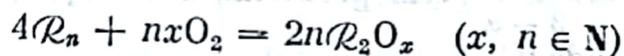


$$2X^- + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons X_2 + SO_2 + 2H_2O + SO_4^{2-} \quad (X = Br,\ I).$$

10. Elementele grupei a VI-a principală și compușii lor

1. Într-un vas ermetic închis se aprinde un amestec stoichiometric de element gazos și oxigen. După răcire la temperatura inițială, presiunea din vas scade la 2/3 din valoarea inițială. Determinați valența elementului și numărul de atomi din moleculă.

R. Fie x valența elementului $\mathcal{R}$ și n numărul de atomi din moleculă. Ecuația reacției de ardere este:



$$4\mathcal{R}_n + nxO_2 = 2n\mathcal{R}_2O_x \quad (x,\ n \in \mathbb{N})$$

(Deoarece, avînd cantități inițiale stoichiometrice, presiunea nu scade la zero, rezultă că oxidul format este gazos în condițiile date).

Inițial: $p_1V = aRT$; *Final*: $p_2V = bRT$

Rezultă: $\frac{p_2}{p_1} = \frac{b}{a} = \frac{2}{3}$.

Gazele fiind inițial în raport stoichiometric, rezultă:

$$\frac{b}{a} = \frac{2n}{4 + nx} = \frac{2}{3}$$

$$x = 3 - \frac{4}{n} \qquad (1)$$

Singurele perechi de numere naturale care verifică ecuația (1) sînt:

$$n = 2,\ x = 1 \text{ și } n = 4,\ x = 2.$$

2. Un recipient de sticlă plin cu oxigen ozonizat cîntărește cu a mg mai mult decît cînd este plin cu oxigen pur (0°C, 1 atm). Prin trecerea oxigenului ozonizat din recipient peste esență de terebentină se observă o scădere a volumului cu V cm³. Pentru valorile experimentale obținute de Ladenburg: $a = 16{,}3$ mg și $V = 26$ cm³, determinați masa moleculară și formula ozonului.

R. Diferența de masă a recipientului rezultă din faptul că unele molecule de oxigen sînt înlocuite în oxigenul ozonizat cu un număr echivalent (aceeași presiune) de molecule de ozon. Terebentina absoarbe

ozonul din oxigenul ozonizat. Masa a V cm³ de ozon este : $(V\rho^0_{O_2} + a)$ mg, de unde rezultă densitatea sa :

$$\rho^0_{ozon} = \frac{V \cdot \rho^0_{O_2} + a}{V} = \rho^0_{O_2} + \frac{a}{V} \quad (\text{mg/cm}^3)$$

şi imediat masa sa moleculară :

$$M_{ozon} = 22{,}4 \cdot \rho^0_{ozon} = 22{,}4\left(\rho^0_{O_2} + \frac{a}{V}\right) = 48{,}3$$

Fie O_x formula ozonului ($x \in N$). Masa sa moleculară este : $16 \cdot x = 48{,}3$

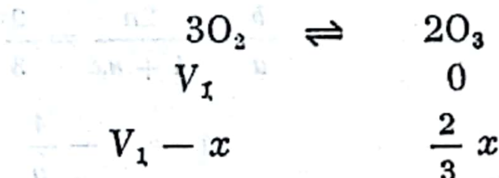
$$x \approx 3 \ (O_3)$$

3. Un ozonizator produce gaze cu densitatea $\rho = 1{,}452$ g/l (0°C şi 1 atm). Care este randamentul reacţiei de obţinere a ozonului ?

R. La 0°C şi 1 atm, masa moleculară medie a amestecului $O_2 + O_3$ este $M = 22{,}4 \cdot \rho = \frac{3 \cdot 32}{3 - \alpha}$ (vezi problema 4.1-18 pentru $\nu_0 = 3$, $\nu_1 = 2$, $\Delta\nu = -1$). De unde :

$$\alpha = \eta = \frac{3(22{,}4\rho - 32)}{22{,}4\rho} = 0{,}0484 \ (4{,}84\%).$$

4. Din V_1 l oxigen pur se obţin prin iradiere cu raze ultraviolete V_2 litri oxigen ozonizat. Se cere : a) randamentul reacţiei ; b) volumul ozonului format ; c) densitatea (g/l) a oxigenului ozonizat. Aplicaţie numerică : $V_1 = 2$ l ; $V_2 = 1{,}2$ l. Volumele sînt măsurate în condiţii normale.



R. a) *Reacţia* : $3O_2 \rightleftharpoons 2O_3$

Iniţial (l) : V_1 ; 0

La echilibru (l) : $V_1 - x$; $\frac{2}{3}x$

Total amestec în echilibru (l): $V_1 - \frac{x}{3} = V_2$; $x = 3(V_1 - V_2)$

$$\eta\% = \frac{x}{V_1} \cdot 100 = \frac{3(V_1 - V_2)}{V_1} \cdot 100 = 12.$$

b) $V_{O_3} = \frac{2}{3} \cdot x = 2(V_1 - V_2) = 0{,}16$ l.

c) Fracţiile molare în oxigenul ozonizat sînt :

$$x_{O_2} = \frac{V_1 - x}{V_2} = \frac{3V_2 - 2V_1}{V_2} \ ; \ x_{O_3} = \frac{\frac{2}{3}x}{V_2} = \frac{2(V_1 - V_2)}{V_2}$$

$$\bar{\rho}^0 = x_{O_2} \cdot \rho^0_{O_2} + x_{O_3} \cdot \rho^0_{O_3} = \frac{1}{0{,}7} \cdot \frac{V_1}{V_2} = 2{,}38 \text{ g/l} \left(\rho^0_{O_2} = \frac{32}{22{,}4}, \ \rho^0_{O_3} = \frac{48}{22{,}4}\right)$$

5. Cum se modifică presiunea într-un sistem izolat la transformarea completă a ozonului în oxigen la $t = 527°C$, dacă la formarea unei molecule-gram de ozon din oxigen se consumă $q = 34$ kcal, iar căldura specifică a oxigenului la volum constant este $c_v = 5$ cal/mol·grad?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Prin definiţie, un sistem izolat nu schimbă cu mediul înconjurător nici căldură nici substanţă şi are volumul constant. Notaţii: V — volumul sistemului, m — masa ozonului, p_1 — presiunea ozonului, p_2 — presiunea oxigenului, T_1 — temperatura iniţială, T_2 — temperatura finală.

Ecuaţiile de stare sînt:

Iniţial, pentru ozon: $$p_1V = \frac{m}{M_{O_3}} RT_1 \quad (1)$$

Final, pentru oxigen: $$p_2V = \frac{m}{M_{O_2}} RT_2 \quad (2)$$

Căldura degajată din reacţia $O_3 = \frac{3}{2}O_2$ $(-q$ cal/mol), este preluată de oxigenul format, care îşi măreşte temperatura de la T_1 la T_2:

$$\frac{m}{T_{O_3}} q = \frac{m}{M_{O_2}} c_v(T_2 - T_1) \quad (3)$$

Din relaţiile (1), (2), (3) se obţine:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{q}{cT_1} + \frac{M_{O_3}}{M_{O_2}} \approx 10.$$

Presiunea în sistem creşte de 10 ori.

6. Ţinînd seama de izotopii pe care-i prezintă hidrogenul şi oxigenul, scrieţi formulele tuturor felurilor de „apă" posibile.

R. Izotopii hidrogenului sînt: ${}^1_1H$, ${}^2_1H$, ${}^3_1H$. Izotopii oxigenului sînt: ${}^{16}_8O$, ${}^{17}_8O$, ${}^{18}_8O$. Formula apei este de tipul HOH′, unde H şi H′ sînt izotopi ai hidrogenului, iar O un izotop al oxigenului. Notînd izotopii numai prin numerele lor de msă, sînt posibile următoarele 18 cazuri:

1—16—1	1—17—1	1—18—1
1—16—2	1—17—2	1—18—2
1—16—3	1—17—3	1—18—3
2—16—2	2—17—2	2—18—2
2—16—3	2—17—3	2—18—3
3—16—3	3—17—3	3—18—3

De exemplu formulei 1—16—2 îi corespunde ${}^1_1H\,{}^{16}_8O{}^2_1H$.



7. Analiza unei ape naturale a condus la următoarele rezultate (în mg/l) : 91,4 Ca^{2+} ; 18,7 Mg^{2+} ; 325,7 HCO_3^- ; 72,0 SO_4^{2-}. Se cere : a) conţinutul de ioni Na^+ (mg/l), presupunînd că soluţia conţine numai cationii Na^+, Ca^{2+} şi Mg^{2+} ; b) conţinutul de săruri (mvali/l) al acestei probe de apă.

R. S. România 1974

R. Apa naturală conţine (în miliion-g/l) : $\frac{91,4}{40}$ Ca^{2+}, $\frac{18,7}{24}$ Mg^{2+}, $\frac{m}{23}$ Na^+, $\frac{325,7}{61}$ HCO_3^- şi $\frac{72}{96}$ SO_4^{2-}. Pentru ca soluţia să fie neutră din punct de vedere electric, trebuie ca numărul sarcinilor pozitive (al cationilor) să fie egal cu numărul sarcinilor negative (al anionilor) :

$$2\cdot\frac{51,4}{40}+2\cdot\frac{18,7}{24}+\frac{m}{23}=\frac{325,7}{61}+2\cdot\frac{72}{96}\ ;\ m=16,35\ \text{mg};$$

b) conform problemei 2.3-8, echivalentul-gram mediu al sărurilor din apa naturală este : $\overline{E}$ (sare) = $\overline{E}$ (cationi) + $\overline{E}$ (anioni). Deci 1 val sare conţine 1 val de cationi şi 1 val de anioni :
nr. vali sare = nr. vali cationi = nr. vali anioni.

$$\text{nr. vali sare} = \text{nr. vali anioni} \Rightarrow \frac{325,7}{61}+\frac{72}{48}=6,839\ \text{(mvali/l)}.$$

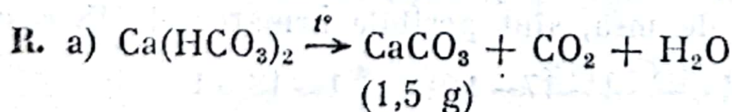
8. 7,5 l apă au fost încălziţi la fierbere. După răcire, depunerea obţinută a fost filtrată şi uscată, cîntărind 1,5 g. Peste 7,25 l de filtrat s-a adăugat un exces de Na_2CO_3 pînă la obţinerea unei reacţii puternic alcaline, rezultînd un precipitat care filtrat şi uscat cîntăreşte 1,45 g.

a) să se scrie ecuaţiile reacţiilor care au loc ;

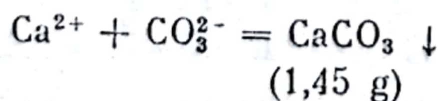
b) să se calculeze duritatea temporară şi permanentă a apei analizate.

(Se presupune că apa conţine numai săruri de calciu.)

R. P. Polonă 1978



R. a) $Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} CaCO_3 + CO_2 + H_2O$
(1,5 g)



$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3 \downarrow$
(1,45 g)

b) $CaCO_3$ (mg) CaO (mg)

$$\left|\begin{matrix}100 & 56\\ 1\,500 & x\end{matrix}\right| = 0,\ x = 840\ \text{mg}$$

La 1 l de apă dură revin $\frac{840}{7,5} = 112$ mg CaO.

Deci duritatea temporară a apei este

$$d_t = 11,2°$$

$$1\,450 \text{ mg } CaCO_3 \leftrightarrow \frac{56}{100} \cdot 1\,450 = 812 \text{ mg CaO}$$

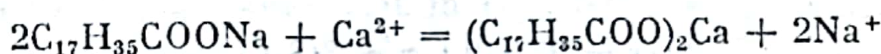
$$d_p = \frac{1}{7,25} \cdot \frac{1}{10} \cdot 812 = 11,2°.$$

9. Pentru precipitarea completă a sărurilor care cauzează duritatea apei se folosesc 12,5 g de săpun (format din stearat și palmitat de sodiu) pentru 8 l apă cu 15° de duritate. Cîte procente de stearat de sodiu conține săpunul?

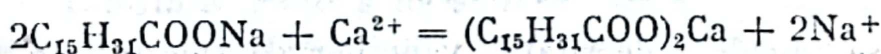
R. P. Ungară 1975

R. 8 l apă dură conțin $8 \cdot 15 \cdot 10 = 1\,200$ mg CaO adică $\frac{1200}{56} = 21,428 \cdot 10^{-3}$ moli CaO (ce conțin $21,428 \cdot 10^{-3}$ ion-g Ca^{2+}); 12,5 g săpun conțin x moli $C_{17}H_{35}COONa$ și y moli $C_{15}H_{31}COONa$:

$$306x + 278y = 12,5 \quad (1)$$



$$2C_{17}H_{35}COONa + Ca^{2+} = (C_{17}H_{35}COO)_2Ca + 2Na^+$$



$$2C_{15}H_{31}COONa + Ca^{2+} = (C_{15}H_{31}COO)_2Ca + 2Na^+$$

Se precipită:

$$\frac{x}{2} + \frac{y}{2} = 21,428 \cdot 10^{-3} \text{ ion-g } Ca^{2+} \quad (2)$$

Rezultă

$$x = 20,731 \cdot 10^{-3}; \; y = 22,125 \cdot 10^{-3}.$$

Stearat % $= \frac{306x}{12,5} \cdot 100 = 50,75$; palmitat % $= \frac{278y}{12,5} \cdot 100 = 49,20.$

10. 5 000 m^3 apă de 15° duritate sînt dedurizate complet cu ajutorul schimbătorilor de ioni cu Na. Cîți m^3 de soluție 26% de NaCl, cu densitatea 1 200 kg/m^3, se consumă pentru a regenera schimbătorul de ioni, dacă este necesar un exces dublu de soluție regeneratoare?

R. P. Ungară 1970

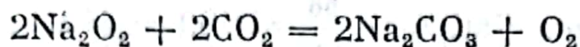
R. 100,4 m^3.

11. Printr-o țeavă umplută cu Na_2O_2 s-a trecut 1 l (c.n.) amestec de gaze, conținînd în volume 15% O_2, 75% N_2 și 10% CO_2. Ca rezultat al reacției unuia dintre gazele amestecului dat cu Na_2O_2 s-a format

o sare şi s-a degajat un gaz. Scrieţi ecuaţia reacţiei şi determinaţi compoziţia în volume a amestecului gazos final.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Dintre gazele amestecului iniţial numai CO_2 poate reacţiona cu Na_2O_2 :



$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$$

În amestecul iniţial sînt 0,15 l O_2, 0,75 l N_2 şi 0,1 l CO_2. Din 0,1 l CO_2 se degajă 0,05 l O_2. Deci amestecul final conţine 0,75 l N_2 şi 0,15 + 0,05 = = 0,20 l O_2.

$$N_2\% = \frac{0,75}{0,75 + 0,20}\cdot 100 = 79\ ; \quad O_2\% = \frac{0,20}{0,95}\cdot 100 = 21.$$

12. O soluţie formată din 1,6 g sulf în 50 g sulfură de carbon are un punct de fierbere cu 0,298°C mai ridicat decît al solventului pur. Să se determine numărul de atomi dintr-o moleculă de sulf. Se dă constanta ebulioscopică a sulfurii de carbon $K_e = 2,47$.

R. Masa moleculară a sulfului S_x este :

$$M = K_e \frac{1000}{t}\cdot\frac{g_d}{g_s} = 254,49$$

Rezultă relaţia :

$$32\cdot x = 254,49\ ;\ x \approx 8(S_8).$$

13. Să se calculeze densitatea vaporilor de sulf (g/l) la 450°C şi la 850°C, la presiunea de 1 atm.

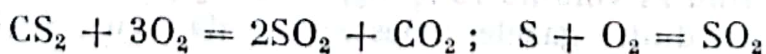
Olimpiadă 1974

R. La 450°C vaporii de sulf conţin molecule S_8, la 850°C sînt formaţi din S_2 :

$$\rho^{450°C} = \frac{pM}{RT} = \frac{1\cdot 8\cdot 32}{0,082\cdot 723} = 4,318\ \text{g/l}\ ;\quad \rho^{850°C} = 0,695\ \text{g/l}.$$

14. Se arde o soluţie de sulf în sulfură de carbon saturată la 40°C, rezultînd un amestec gazos care conţine $q = 76,12\%$ dioxid de sulf în volume. Determinaţi solubilitatea sulfului în sulfura de carbon la temperatura indicată. (Pentru ardere s-a folosit o cantitate stoichiometrică de oxigen).

R. Fie x solubilitatea sulfului ; înseamnă că 100 g CS_2 $\left(n_1 = \frac{100}{76}\text{ moli}\right)$ dizolvă la 40°C x grame sulf $\left(n_2 = \frac{x}{32}\text{ at-g}\right)$. La arderea soluţiei saturate au loc reacţiile :



$$CS_2 + 3O_2 = 2SO_2 + CO_2\ ;\quad S + O_2 = SO_2$$

Se obţin astfel $(3n_1 + n_2)$ moli amestec gazos, din care $(2n_1 + n_2)$ moli sînt SO_2:

$$SO_2\% = \frac{2n_1 + n_2}{3n_1 + n_2} \cdot 100 = q$$

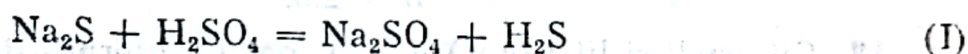
De unde:

$$x = 32 \cdot n_2 = \frac{3200}{76} \cdot \frac{(3q - 200)}{100 - p} = 50 \text{ g S/100 g } CS_2.$$

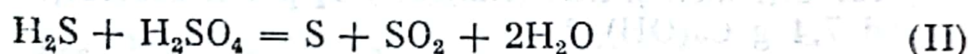
15. O cantitate de 27,3 g Na_2S s-a tratat cu H_2SO_4 în exces. Din reacţie s-au eliberat x moli S, y moli H_2S şi z moli SO_2. După filtrare, spălare şi uscare, cantitatea de x moli S a fost supusă arderii dînd 3,92 l SO_2 (c.n.). Calculaţi cantităţile x şi y şi procentele de Na_2S transformate în H_2S şi respectiv S.

R. P. Polonă 1978

R. Reacţii:



$$Na_2S + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S \quad (I)$$



$$H_2S + H_2SO_4 = S + SO_2 + 2H_2O \quad (II)$$

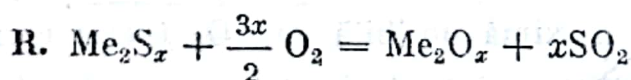


$$S + O_2 = SO_2 \quad (III)$$

50% din Na_2S s-a transformat în H_2S, 50% în S.

16. O cantitate de 19 g de sulfură metalică este transformată în 15,8 g oxid. În cursul procesului valenţa metalului nu se modifică. Cîte procente de metal a conţinut sulfura iniţială?

R. P. Ungară 1970



R. $Me_2S_x + \frac{3x}{2} O_2 = Me_2O_x + xSO_2$

Sulfura conţine:

$$Me\% = \frac{2A}{2A + 32x} \cdot 100 \quad (1)$$

şi

$$S\% = \frac{32x}{2A + 32x} \cdot 100 \quad (2)$$

Din stoichiometria reacţiei rezultă:

$$\frac{m_{oxid}}{m_{sulfură}} = \frac{2A + 16x}{2A + 32x} = \frac{15{,}8}{19}; \qquad \frac{2A + 16x - 2A - 32x}{2A + 32x} = \frac{15{,}8 - 19}{19};$$

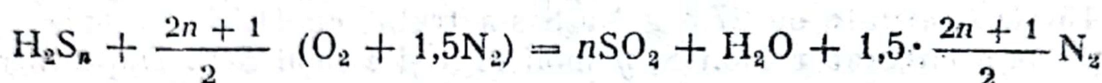
$$-\frac{16x}{2A + 32x} = -\frac{3{,}2}{19} \Big| (-200); \qquad \frac{32x}{2A + 32x} \cdot 100 = \frac{640}{19} = 33{,}67 = S\%;$$

$$Me\% = 100 - S\% = 66{,}33.$$

17. Care este valoarea medie a lui n într-un amestec de polisulfuri de hidrogen cu formulele H_2S_n% ? Prin aprinderea acestui amestec în cantitatea stoichiometrică de „aer“ îmbogățit pînă la 40% volume cu oxigen, se formează 9 moli de azot și 5 moli anhidridă sulfuroasă.

R. P. Ungară 1975

R. În „aerul“ îmbogățit există raportul volumetric (= molar) $N_2 : O_2 = 40 : 60 = 1 : 1{,}5$. Reacția de ardere a H_2S în acest „aer“ este :



$$H_2S_n + \frac{2n+1}{2}\,(O_2 + 1{,}5N_2) = nSO_2 + H_2O + 1{,}5\cdot\frac{2n+1}{2}\,N_2$$

Cunoscîndu-se raportul molar

$$N_2 : SO_2 = \frac{0{,}75(2n+1)}{n} = \frac{9}{5}\,,$$

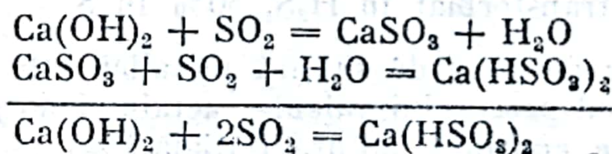
rezultă :

$$n = 2{,}5.$$

18. Cîți moli și litri (c.n.) de SO_2 pot fi absorbiți de o soluție conținînd 7,4 g $Ca(OH)_2$?

Olimpiadă U.R.S.S

R. În exces de SO_2 au loc reacțiile :

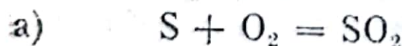


$$Ca(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3 + H_2O$$
$$CaSO_3 + SO_2 + H_2O = Ca(HSO_3)_2$$
$$\overline{Ca(OH)_2 + 2SO_2 = Ca(HSO_3)_2}$$

Pot fi absorbiți, conform ecuației globale de mai sus, 0,2 moli SO_2 (4,48 l).

19. Care este concentrația maximă posibilă de SO_2 într-o cameră în care se arde : a) sulf ; b) CS_2.

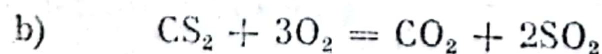
R. Concentrația maximă de SO_2 se obține atunci cînd în procesul arderii se consumă tot oxigenul conținut în aerul din cameră (20% O_2 și 80% N_2). Fie V volumul camerei (al aerului din cameră).



a) $S + O_2 = SO_2$

Din $V/5$ l O_2 se obțin tot $V/5$ l SO_2, deci

$$SO_2\%\ \text{maxim} = 20$$



b) $CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$

Din $V/5$ l O_2 se obțin $V/15$ l CO_2 și $2V/15$ l SO_2. Volumul total al amestecului gazos $CO_2 + SO_2 + N_2$ este :

$$\frac{V}{15} + \frac{2V}{15} + \frac{4V}{5} = V\,; \qquad SO_2\%\ \text{maxim} = \frac{\frac{2V}{15}}{V}\cdot 100 = 13{,}33.$$

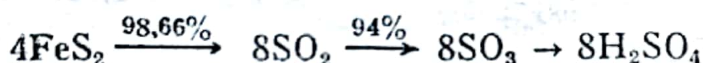
20. O uzină fabrică zilnic, prin procedeul de contact, 20 tone de acid sulfuric cu 20% SO_3. Pirita utilizată conţine 4% impurităţi fixe nesulfuroase şi cuprinde după ardere 1% sulf sub formă de pirită nearsă. Ştiind că randamentul reacţiei catalitice este de 94%, se cer următoarele: a) care este proporţia de FeS_2 arsă efectiv? b) care este consumul zilnic de pirită? c) ce volum minim de aer (c.n.) trebuie trimis în cuptor pentru 1 kg de pirită, pentru a obţine un amestec gazos atît de bogat în oxigen încît să permită ulterior oxidarea totală a SO_2?

Probă de selecţie pentru O.I.Ch. 1972

R. a) Folosind rezultatul problemei 2.4.-7 pentru $c = 96$ şi $p = 1$ se obţine:

$$\eta = \frac{1{,}6c - 3p}{c(160 - p)} \cdot 10^4 = 98{,}66\%.$$

b) 20 tone de oleum cu 20% SO_3 conţin 16 tone H_2SO_4 şi 4 tone SO_3



$$4FeS_2 \xrightarrow{98{,}66\%} 8SO_2 \xrightarrow{94\%} 8SO_3 \rightarrow 8H_2SO_4$$

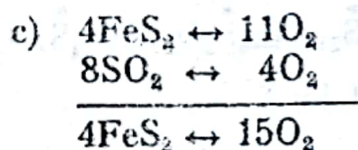
Cantitatea de pirită teoretic necesară este:

$$\left(16 \cdot \frac{120}{98} + 4 \cdot \frac{120}{80}\right)\frac{4}{8} \cong 12{,}796 \text{ tone.}$$

Ţinînd seama de randamentele reacţiilor şi de puritatea piritei se obţine consumul zilnic de pirită:

$$12{,}796 \cdot \frac{100}{94} \cdot \frac{100}{98{,}66} \cdot \frac{100}{96} = 14{,}37 \text{ tone.}$$

c)



$$\begin{array}{l} 4FeS_2 \leftrightarrow 11O_2 \\ 8SO_2 \leftrightarrow \ \ 4O_2 \\ \hline 4FeS_2 \leftrightarrow 15O_2 \end{array}$$

Dacă se porneşte de la 4 kmoli FeS_2 pură (480 kg) ar fi necesar, ţinînd seama de proporţia de pirită arsă efectiv, un volum de oxigen $V = 11 \cdot \frac{98{,}66}{100} \cdot 22{,}4$ Nm³, adică $V' = 11 \cdot \frac{98{,}66}{100} \cdot \frac{100}{21} \cdot 22{,}4$ Nm³ aer. Cantitatea de pirită impură în care se găsesc 480 kg FeS_2 este $m = 480 \cdot \frac{100}{96}$ kg.

Pentru 1 kg de pirită revin deci:

$$\frac{V'}{m} = 15 \cdot 22{,}4 \cdot \frac{98{,}66}{100} \cdot \frac{100}{21} \cdot \frac{96}{100} \cdot \frac{1}{480} = 3{,}157 \text{ m}^3 \text{ aer/kg } FeS_2$$

21. Cîte procente de SO_3 liber se găsesc în soluţia de oleum, dacă 1,250 g de oleum în apă se neutralizează cu 260 cm³ soluţie 0,1 N de KOH?

R. P. Bulgaria 1973

R. $SO_3\% = 8{,}53$

22. Poate conţinutul de sulf într-o soluţie de acid sulfuric să atingă 35% ? Explicaţi răspunsul.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. În m grame soluţie c% de H_2SO_4 sînt $\frac{mc}{100}$ g H_2SO_4 în componenţa cărora intră $\frac{32}{98}\cdot\frac{mc}{100}$ g S.

$$S\% = \frac{\frac{32}{98}\cdot\frac{mc}{100}}{m}\cdot 100 = 35\,; \quad c = 107{,}1175,$$ evident imposibil. Rezultatul nu se poate explica decît dacă se admite existenţa SO_3 dizolvat în H_2SO_4 (cazul oleumului). Oleumul, format din x moli H_2SO_4 şi y moli SO_3, cu

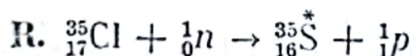
$$S\% = \frac{32(x+y)}{98x+80y}\cdot 100 = 35, \quad \frac{x}{y} = 1{,}739$$

conţine dizolvat

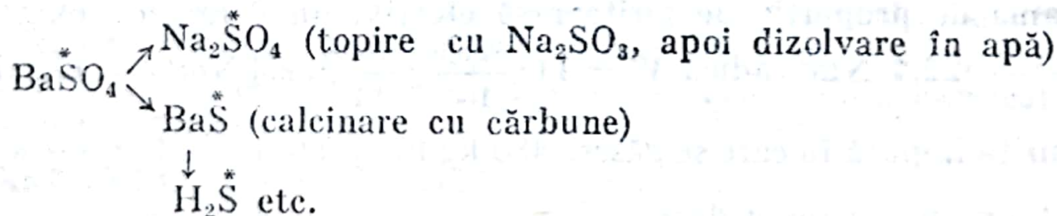
$$SO_3\% = \frac{80y}{98x+80y}\cdot 100 = \frac{80}{98\frac{x}{y}+80}\cdot 100 = 31{,}65.$$

23. Izotopul $^{35}_{16}S$ se obţine prin iradierea cu neutroni a clorului (de fapt a KCl). De obicei acest izotop se livrează sub formă de $Ba^{35}SO_4$. Scrieţi ecuaţiile chimice prin care pot fi obţinuţi următorii compuşi, avînd la dispoziţie $Ba^{35}SO_4$ şi reactanţi anorganici :

$Na_2\overset{*}{S}O_4$, $Ba\overset{*}{S}$, $H_2\overset{*}{S}$, $H_2\overset{*}{S}O_4$, $\overset{*}{S}$, $Na_2\overset{*}{S}O_3$, $P_4\overset{*}{S}_5$, $C\overset{*}{S}_2$, $Na_2\overset{*}{S}_2O_8$, $Na_2\overset{*}{S}$, $Fe\overset{*}{S}_2$, $\overset{*}{S}O_2$, $Hg\overset{*}{S}$, ($\overset{*}{S} = {}^{35}S$). Ce reacţie nucleară a avut loc ?



R. $^{35}_{17}Cl + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{35}_{16}\overset{*}{S} + {}^{1}_{1}p$



$Ba\overset{*}{S}O_4 \nearrow Na_2\overset{*}{S}O_4$ (topire cu Na_2SO_3, apoi dizolvare în apă)

$Ba\overset{*}{S}O_4 \searrow Ba\overset{*}{S}$ (calcinare cu cărbune)

$\downarrow$

$H_2\overset{*}{S}$ etc.

24. Pentru a prepara 5 kg dintr-un amestec acid care să conţină 70% H_2SO_4 şi 20% HNO_3, avem la dispoziţie următoarele 3 soluţii : a) un amestec cu 50% H_2SO_4 şi 40% HNO_3 ; b) acid sulfuric 95% ; acid sulfuric 75%. Ce mase trebuie să se ia din fiecare pentru a obţine amestecul necesar ?

Probă de selecţie pentru O.I.Ch. 1975

R. Soluţia finală s-ar putea obţine prin amestecarea a două soluţii (a) cu b) sau a) cu c)) sau a toate 3 soluţiile. Fie m_1, m_2, m_3, masa de soluţie a), b), respectiv c) necesară.

1. Soluţia a) cu b). Suma maselor soluţiilor a) şi b) trebuie să fie egală cu masa soluţiei finală :

$$m_1 + m_2 = 5 \tag{1}$$

Masa de H_2SO_4 din soluţia a) este : $m_1 \cdot \frac{50}{100}$, din soluţia b) este : $m_2 \cdot \frac{95}{100}$, din soluţia finală : $5 \cdot \frac{70}{100}$:

$$\frac{50}{100} m_1 + \frac{95}{100} m_2 = \frac{70}{100} \cdot 5 \tag{2}$$

$$10m_1 + 19m_2 = 70 \tag{2'}$$

HNO_3 avem doar în soluţia a) : $\frac{40}{100} m_1$ kg şi evident în soluţia finală :

$$5 \cdot \frac{20}{100} \text{ kg}$$

$$\frac{40}{100} \cdot m_1 = \frac{20}{100} \cdot 5 \tag{3}$$

$$m_1 = 2{,}5 \tag{3'}$$

Sistemul format din ecuaţiile (1), (2), (3')

$$\begin{cases} m_1 + m_2 = 5 \\ 10m_1 + 19m_2 = 70 \\ m_1 = 2{,}5 \end{cases}$$

este însă incompatibil :

— determinantul principal $\begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 10 & 19 \end{vmatrix} = 9 \neq 0$ (s-au ales ecuaţiile (1) şi (2') drept ecuaţii principale) ;

— determinantul caracteristic nu este însă egal cu zero :

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 5 \\ 10 & 19 & 70 \\ 1 & 0 & 2{,}5 \end{vmatrix} = -2{,}5 \neq 0$$

2. *Soluția a) cu c)*

$$\begin{cases} m_1 + m_3 = 5 \\ 2m_1 + 3m_3 = 14 \\ m_1 = 2{,}5 \end{cases}$$ (Sistemul este de asemenea incompatibil)

3. *Soluțiile a), b) și c)*

$$\begin{cases} m_1 + m_2 + m_3 = 5 \\ 50m_1 + 95m_2 + 75m_3 = 350 \\ m_1 = 2{,}5 \end{cases}$$

Sistemul obținut este compatibil determinat, cu soluțiile $m_1 = 2{,}5$ kg; $m_2 = 1{,}875$ kg; $m_3 = 0{,}625$ kg.

25. Se compară trei săruri avînd formula generală $Me_2S_2O_x$, unde x reprezintă trei numere naturale diferite și Me un metal alcalin. Pentru fiecare din aceste trei săruri unele din afirmațiile următoare sînt adevărate: a) pentru anionul său este caracteristică legătura O—O; b) pentru anionul său este caracteristică legătura S—S; c) pentru anionul său este caracteristică legătura S—O—S; d) se obține prin descompunerea termică a unui sulfat acid; e) se obține prin oxidarea anodică a unui sulfat acid; f) se obține prin reacția sulfului cu o soluție apoasă de sulfit; g) soluția sa apoasă dizolvă AgBr; h) prin neutralizarea soluției sale apoase cu un hidroxid se obține sulfatul Me_2SO_4; i) în soluție apoasă poate oxida o sare a manganului divalent la permanganat. Se cere: 1) completați x-ul corect din formulele chimice ale celor trei săruri și marcați în căsuțele tabloului literele corespunzătoare afirmațiilor corecte:

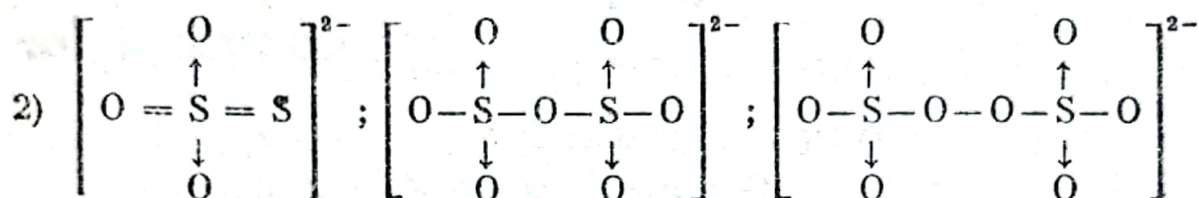
$Me_2S_2O_x$						
$Me_2S_2O_x$						
$Me_2S_2O_x$						

2) scrieți formulele de structură ale celor trei săruri; 3) exprimați prin ecuații chimice reacțiile discutate în afirmațiile d), e), f), g), h), i).

Olimpiada Internațională de Chimie 1977

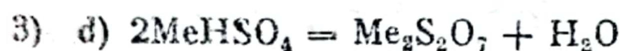
R. 1) Se cunosc săruri alcaline cu formula generală $Me_2S_2O_x$ în care $x = 3, 4, 5, 6, 7, 8$. Dintre acestea $Me_2S_2O_8$ fiind o sare a acidului $H_2S_2O_8$-peroxidisulfuric — derivat din H_2O_2, conține o legătură peroxi O—O; o legătură S—O—S conține pirosulfatul $Me_2S_2O_7$. Dintre ceilalți compuși $Me_2S_2O_x$ ($x = 3, 4, 5, 6$) ce conțin legături S—S, se identifică $Me_2S_2O_3$ prin reacția f) și g).

$Me_2S_2O_3$ (b, f, g) ; $Me_2S_2O_7$ (c, d, h) ; $Me_2S_2O_8$ (a, e, i).

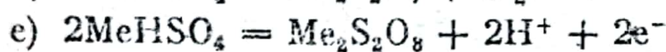
2) 

$$\left[O = \underset{\downarrow}{\overset{\uparrow}{S}} = S\right]^{2-} ; \left[O-\underset{\downarrow}{\overset{\uparrow}{S}}-O-\underset{\downarrow}{\overset{\uparrow}{S}}-O\right]^{2-} ; \left[O-\underset{\downarrow}{\overset{\uparrow}{S}}-O-O-\underset{\downarrow}{\overset{\uparrow}{S}}-O\right]^{2-}$$

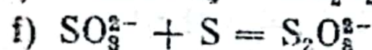
(each S bearing an O above ↑ and an O below ↓)

3) d) 

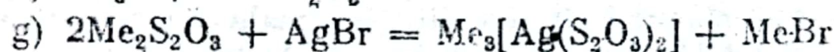
$$2MeHSO_4 = Me_2S_2O_7 + H_2O$$

e) 

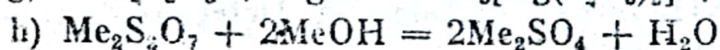
$$2MeHSO_4 = Me_2S_2O_8 + 2H^+ + 2e^-$$

f) 

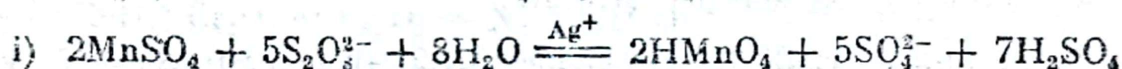
$$SO_3^{2-} + S = S_2O_3^{2-}$$

g) 

$$2Me_2S_2O_3 + AgBr = Me_3[Ag(S_2O_3)_2] + MeBr$$

h) 

$$Me_2S_2O_7 + 2MeOH = 2Me_2SO_4 + H_2O$$

i) 

$$2MnSO_4 + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2HMnO_4 + 5SO_4^{2-} + 7H_2SO_4$$

11. Elementele grupei a V-a principală și compușii lor

1. Solubilitatea amoniacului în condiții normale de presiune și temperatură este de 6 l NH_3 într-un cm^3 de apă. Determinați concentrația procentuală a soluției saturate.

R. Se aplică rezultatul problemei 3.1.2.2-1 pentru $M = 17$, $V = 6\,000$, $T = T_0 = 273$, $p = p_0 = 760$ mm Hg.

$$NH_3\,\% = \frac{760 \cdot 17 \cdot 6\,000}{62\,400 \cdot 273 + 760 \cdot 17 \cdot 6\,000} \cdot 100 = 81{,}98.$$

2. Să se calculeze conținutul procentual de amoniac al apei amoniacale pe baza experienței de mai jos: 10 g apă amoniacală se fierbe cu exces de NaOH. NH_3 degajat se introduce în 60 cm^3 soluție 4,41% de H_2SO_4 ($\rho = 1{,}027$ g/cm^3), iar excesul de acid se neutralizează cu 10 cm^3 soluție 0,16% de NaOH ($\rho \approx 1$ g/cm^3).

R. P. Ungară 1970

R. $NH_3\,\% = 9{,}35$.

3. Pentru a prepara o soluție de NH_4NO_3 se introduce amoniac gazos într-o soluție 25% de HNO_3, pînă la reacție totală. Ce concentrație procentuală va avea soluția de sare?

R. P. Ungară 1970

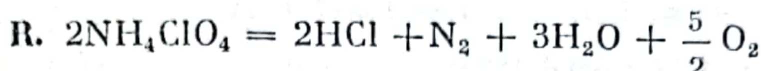
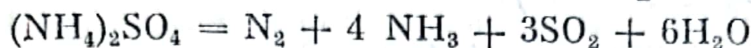
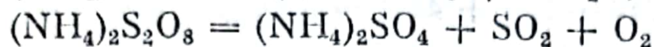
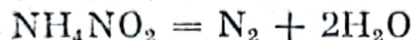
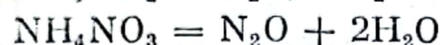
R. $NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3$. Pentru neutralizarea a 63 g HNO_3 (1 mol) sînt necesare 17 g NH_3 și se formează 80 g NH_4NO_3. Masa totală a soluției de sare obținută este:

$$\text{masa sol. } HNO_3\ 25\,\% + \text{masa } NH_3 = 63 \cdot \frac{100}{25} + 17 = 269 \text{ g}$$

$$NH_4NO_3\,\% = \frac{80}{269} \cdot 100 = 29{,}74.$$

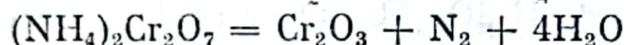
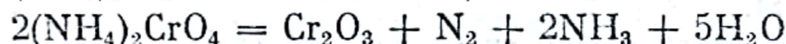
4. Arătați cu ajutorul ecuațiilor chimice comportarea la încălzire a următoarelor săruri de amoniu: NH_4ClO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$, NH_4NO_2, NH_4NO_3, $(NH_4)_3PO_4$, $(NH_4)_2SO_3$, $HCOONH_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

$(NH_4)_2CrO_4$. Analizați, acolo unde este cazul, procesele redox respective.

R. 
$$2NH_4ClO_4 = 2HCl + N_2 + 3H_2O + \frac{5}{2} O_2$$

$$(NH_4)_2SO_4 = N_2 + 4\ NH_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

$$(NH_4)_2S_2O_8 = (NH_4)_2SO_4 + SO_2 + O_2$$

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

$$(NH_4)_3PO_4 = 3NH_3 + HPO_3 + H_2O$$

$$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

$$HCOONH_4 = CO + NH_3 + H_2O$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

$$2(NH_4)_2CrO_4 = Cr_2O_3 + N_2 + 2NH_3 + 5H_2O$$

5. 12,8 g substanță cristalină de culoare albă se descompun complet prin încălzire formînd azot și apă. Volumul de azot eliberat a fost de 4,48 l (0°C, 1 atm). Determinați formula substanței care a fost încălzită.

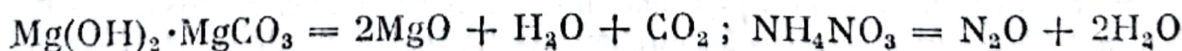
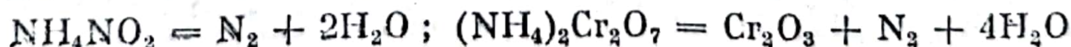
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Din produsele descompunerii rezultă că substanța este formată din N, O și H. 4.48 l azot reprezintă 5,6 g (0,4 at-g). Prin urmare, masa apei rezultate este: 12,8 — 5,6 = 7,2 g (0,4 moli), ce conține 0,8 at-g H și 0,4 at-g O. Raportul atomic este N : O : H = 0,4 : 0,4 : 0,8 = = 1 : 1 : 2. Formula brută a substanței este NOH_2, și dublînd coeficienții rezultă $N_2O_2H_4 = NH_4NO_2$ — azotitul de amoniu.

6. Prin calcinarea a 7,6 g amestec de NH_4NO_2, carbonat bazic de magneziu $Mg_2(OH)_2CO_3$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$ și NH_4NO_3 s-au eliberat 1 344 cm^2 gaze (c.n.), 2,16 cm^3 apă și au rămas 3,12 g ca reziduu solid. Aceeași cantitate de amestec a fost tratată cu o soluție apoasă alcalină în exces, gazul eliberat s-a trecut prin 50 cm^3 soluție 2 *N* de H_2SO_4, apoi pentru neutralizarea totală a soluției s-au adăugat încă 50 cm^3 1 *N* de KOH. Determinați conținutul procentual masic de carbonat bazic de magneziu din amestec, dacă se presupune că toate reacțiile din amestec decurg cantitativ și independent una de alta, ca în cazul substanțelor pure.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Amestecul conține x_1 moli $Mg_2(OH)_2CO_3$, x_2 moli NH_4NO_2, x_3 moli NH_4NO_3 și x_4 moli $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Reacțiile care au loc sînt:


$$Mg(OH)_2 \cdot MgCO_3 = 2MgO + H_2O + CO_2\ ;\ NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O\ ;\ (NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$$

$$142x_1 + 64x_2 + 80x_3 + 252x_4 = 7,60 \quad (1)$$

Volumul de gaze care se degajă este ($CO_2 + N_2 + N_2O$) :

$$22{,}4(x_1 + x_2 + x_3 + x_4) = 1{,}344 \text{ litri} \qquad (2)$$

Apa obţinută este ($\rho \approx 1$ g/cm³):

$$18(x_1 + 2x_2 + 2x_3 + 4x_4) = 2{,}16 \text{ g} \qquad (3)$$

$$x_1 + 2x_2 + 2x_3 + 4x_4 = 0{,}12 \qquad (3')$$

Reziduul rămas este format din MgO şi Cr_2O_3 :

$$240x_1 + 152x_4 = 3{,}12 \qquad (4)$$

La tratarea cu alcalii a sărurilor de amoniu se degajă NH_3 care reacţionează cu o parte din soluţia de H_2SO_4. Restul de acid este neutralizat cu soluţia de KOH.

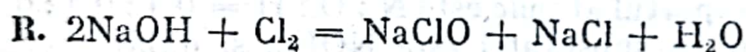
0,05 moli KOH reacţionează cu 0,025 moli H_2SO_4 ; restul de acid, 0,05—0,025 moli, a reacţionat cu 2·0,025 moli NH_3 sau 0,050 moli NH_4^+ din componenţa sărurilor de amoniu :

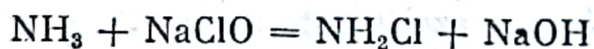
$$x_2 + x_3 + 2x_4 = 0{,}05 \qquad (5)$$

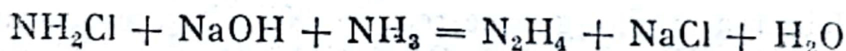
Din ecuaţiile (3′) şi (5) rezultă $x_1 = 0{,}02$ moli.

$$Mg_2(OH)_2CO_3\% = \frac{142x_1}{7{,}6} \cdot 100 = 37{,}36$$

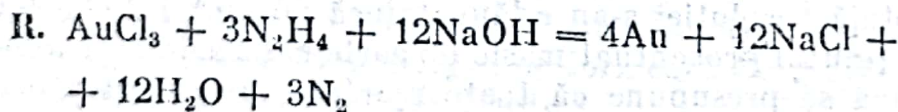
7. Din amoniac, hidroxid de sodiu şi clor să se prepare hidrazină.


R. $2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$

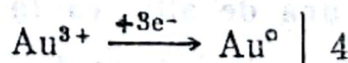

$NH_3 + NaClO = NH_2Cl + NaOH$

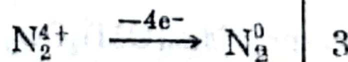

$NH_2Cl + NaOH + NH_3 = N_2H_4 + NaCl + H_2O$

8. Hidrazina are proprietăţi puternic reducătoare. Ea reduce de exemplu în mediu alcalin sărurile de Au(III) la metal. Scrieţi ecuaţia reacţiei de reducere a $AuCl_3$ şi analizaţi procesul redox.


R. $AuCl_3 + 3N_2H_4 + 12NaOH = 4Au + 12NaCl +$

$+ 12H_2O + 3N_2$


$Au^{3+} \xrightarrow{+3e^-} Au^0$ | 4


$N_2^{4+} \xrightarrow{-4e^-} N_2^0$ | 3

9. Se ard 33 mg compus necunoscut A în exces de oxigen. Prin răcirea amestecului gazos obţinut se condensează 27 mg apă, iar după absorbţie în pirogalat de potasiu mai rămîn 11,2 cm³ substanţă simplă gazoasă B, căruia i s-a găsit (0°C, 1 atm) o densitate $\rho^\circ = 1{,}25$ g/l. Să se determine formula compusului A.

R. Masa moleculară a gazului B, $M = 1{,}25 \cdot 22{,}4 = 28$, corespunde azotului. Pirogalatul de potasiu absoarbe excesul de oxigen. Compusul poate fi format din azot și hidrogen, sau din azot, hidrogen și oxigen.

11,2 cm^3 N_2 reprezintă 1,4 mg $(1 \cdot 10^{-3}$ at-g). 27 mg apă conțin 3 mg $(3 \cdot 10^{-3}$ at-g) hidrogen. Substanța conține deci și $33 - (14 + 3) = 16$ mg $(1 \cdot 10^{-3}$ at-g) oxigen. Raportul atomic de combinare este $N : O : H = 1 \cdot 10^{-3} : 1 \cdot 10^{-3} : 3 \cdot 10^{-3} = 1 : 1 : 3$. Rezultă formula NOH_3 ce corespunde hidroxilaminei : NH_2OH.

10. Prin acțiunea descărcărilor electrice asupra unui volum de compus gazos A_xB_y acesta se descompune în elemente, rezultînd 1,5 volume amestec gazos. La arderea potasiului într-un volum de compus se obține o substanță K_mB_n și rămîne, după răcire, un volum de gaz A_2. S-a găsit experimental că densitatea gazului A_xB_y în raport cu hidrogenul este 21,89. Determinați formula compusului A_xB_y. (Volumele sînt măsurate în aceleași condiții).

R. Descărcările electrice produc descompunerea completă a substanței A_xB_y în elemente:

$$A_xB_y = \frac{x}{2} A_2 + \frac{y}{2} B_2.$$

Rezultă:

$$\frac{x}{2} + \frac{y}{2} = 1{,}5 \qquad (1)$$

Potasiul descompune prin ardere substanța, formînd K_mB_n și un volum de gaz (element) A_2. Dintr-un volum de A_xB_y se obține $\frac{x}{2}$ volume A_2.

$$\frac{x}{2} = 1 \qquad (2)$$

Din (1) și (2) rezultă $x = 2$, $y = 1$. Compusul are deci formula A_2B, cu masa moleculară $2M_A + M_B$:

$$d_{rel} = \frac{M_{A_2B}}{M_{H_2}} = \frac{2M_A + M_B}{2} = 21{,}89$$

$$M_B = 2(21{,}89 - M_A) \qquad (3)$$

Evident, $M_B > 0$, de unde rezultă condiția:

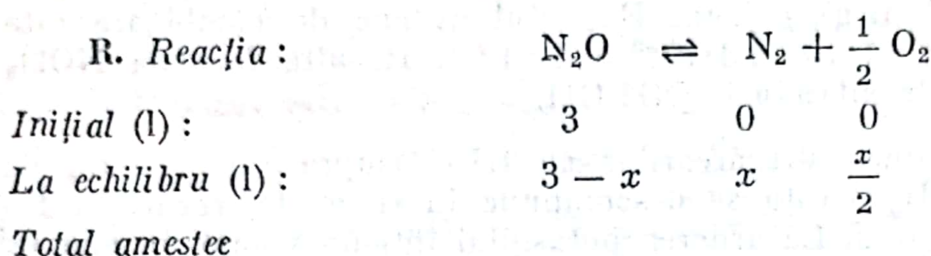
$$M_A < 21{,}89 \qquad (4)$$

Singurul element gazos, pentru care potasiul nu are afinitate și care respectă condiția (4) este azotul ($M_A = 14$). (Fac excepție evident gazele rare). Din (3) rezultă $M_B \approx 16$, B este oxigenul. Formula compusului A_2B este N_2O.

11. Prin 3 l de N_2O, la o temperatură și o presiune cunoscută, se trece o scînteie electrică. O parte din gaz se descompune în azot și oxi-

gen, iar volumul devine 3,3 l (în aceleaşi condiţii). Cîte procente de N_2O s-au descompus şi care este compoziţia % volume a amestecului final ?

R. P. Ungară 1970



R. *Reacţia* : $N_2O \rightleftharpoons N_2 + \frac{1}{2} O_2$

Iniţial (l) : 3 0 0

La echilibru (l) : $3 - x$ x $\frac{x}{2}$

Total amestec

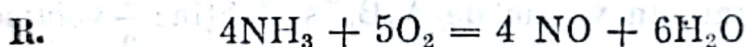
în echilibru (l) : $3 + \frac{x}{2} = 3,3$; $x = 0,6$

S-a descompus deci $\frac{0,6}{3} \cdot 100 = 20\%$ din N_2O. Compoziţia amestecului de echilibru este :

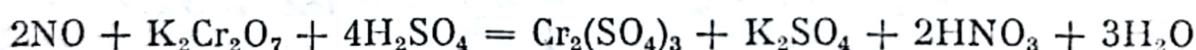
$$N_2O\,\% = \frac{3 - x}{3,3} \cdot 100 = 72,72 \,; \; N_2\,\% = \frac{x}{3,3} \cdot 100 = 18,18 \,;$$

$$O_2\,\% = \frac{95x}{3,5} \cdot 100 = 9,09.$$

12. Gazul obţinut în urma oxidării amoniacului este barbotat printr-o soluţie acidă de dicromat de potasiu. Să se scrie ecuaţiile proceselor care au loc şi să se arate ce modificări de culoare le însoţesc.



R. $4NH_3 + 5O_2 = 4\,NO + 6H_2O$



$$2NO + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2HNO_3 + 3H_2O$$

Culoarea soluţiei de dicromat trece de la galben (caracteristică ionului $Cr_2O_7^{2-}$) la verde (caracteristică Cr^{3+}).

13. La formarea NO şi NO_2 din elemente, căldurile molare de formare sînt, în condiţii standard, + 21,50 kcal/mol şi respectiv +7,43 kcal/mol. Reacţia dintre NO şi O_2 va fi exotermă sau endotermă ? Calculaţi căldura acestei reacţii.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Efectul termic al reacţiei de ardere a NO :



$$NO + \frac{1}{2} O_2 = NO_2$$

este :

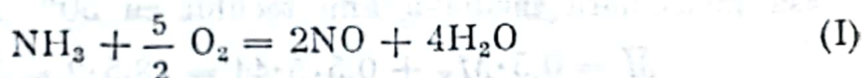
$$\Delta H_r = \Delta H_f(NO_2) - \Delta H_f(NO) = 7,43 - 21,5 = -15,93 \text{ kcal/mol.}$$

Reacţia este exotermă.

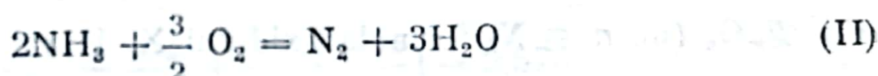
14. Din gazele degajate la arderea amoniacului pe site de platină s-a luat o probă cu volumul de 1 l. S-a constatat prezența azotului, a oxidului de azot, a vaporilor de apă și a amoniacului. Pentru absorbția a două din cele patru componente menționate s-au utilizat absorberea cu H_2SO_4 concentrat și respectiv $CaCl_2$ anhidră. (Absorbția a fost făcută într-o ordine logică). S-a constatat o pierdere de 100 cm³ și respectiv 20 cm³ de gaze. Gazelor rămase li s-au adăugat 1 l oxigen pur și au fost apoi agitate cu KOH concentrat. Gazele neabsorbite au fost trecute prin vase spălătoare conținînd apă și fosfor alb. După uscare au rămas 800 cm³ de gaze. Presupunînd că 99,75% din azot este de proveniență atmosferică să se calculeze procentele de amoniac ars pînă la oxid de azot. (Volumele sînt măsurate la 80°C și 740 mm Hg).

R. P. Polonă 1978

R. Amestecul de gaze a rezultat prin oxidarea cu aer a V cm³ NH_3, conform următoarelor reacții :



$$NH_3 + \frac{5}{2}O_2 = 2NO + 4H_2O \qquad \text{(I)}$$



$$2NH_3 + \frac{3}{2}O_2 = N_2 + 3H_2O \qquad \text{(II)}$$

Se obține un amestec de gaze cu volumul :

$$V_1(N_2) + V_2(NO) + V_3(NH_3) + V_4(H_2O) = 1\,000 \text{ cm}^3 \qquad (1)$$

Deoarece H_2SO_4 absoarbe atît NH_3 cît și vaporii de apă, iar $CaCl_2$ numai apa, ordinea logică este $CaCl_2$ și apoi H_2SO_4, eliminîndu-se întîi apa și apoi amoniacul din amestec : $V_3 = 100$; $V_4 = 20$.
În contact cu oxigenul are loc oxidarea NO la NO_2 :



$$NO + \frac{1}{2}O_2 = NO_2 \qquad \text{(III)}$$

În urma reacției (III) rezultă un amestec de $NO_2 + N_2 +$ excesul de oxigen. KOH absoarbe NO_2, fosforul absoarbe oxigenul. Rămîne azotul : $V_1 = 800$. Din (1) se obține $V_2 = 80$.

99,75% din azot, adică $800 \cdot \frac{99,75}{100} = 79,8$ cm³ N_2, provin din aer și 0,2 cm³ N_2 din arderea NH_3 după reacția (II).

$$V = V_{NH_3\ nears} + V_{NH_3\ ars\ la\ NO} + V_{NH_3\ ars\ la\ N_2} =$$
$$= 100 + 80 + 2 \cdot 0,2 = 180,4 \text{ cm}^3$$

$$\eta\% = \frac{80}{180,4} \cdot 100 = 44,34.$$

15. O substanță gazoasă binară X conține 53,55% oxigen și trece prin oxidare în substanța Y care conține 60,56% oxigen. Un amestec de 50% (în volume) substanță X și CO_2 prezintă densitatea relativă

față de hidrogen 18,5. Un volum de 6,72 l amestec de X și Y se barbotează într-o soluție de NaOH, formîndu-se un amestec de săruri care după recristalizare din soluție, dau la încălzire același compus Z și 0,56 l oxigen (c.n.). X nu reacționează cu NaOH. Să se determine :

a) substanțele X, Y și Z ; b) compoziția procentuală volumetrică a amestecului X cu Y. (Volumele au fost măsurate în condiții normale).

Olimpiadă 1978

R. X și Y sînt oxizi ai elementului $\mathcal{R}$. Rezultă relațiile :

— pentru X : $\frac{E_{\mathcal{R}}}{8} = \frac{36,45}{63,55}$ $E_{\mathcal{R}} \approx 7$;

— pentru Y : $\frac{E'_{\mathcal{R}}}{8} = \frac{30,44}{69,56}$ $E'_{\mathcal{R}} \approx 3,5$.

Se obține $A = 7 \cdot x$, x fiind valența elementului $\mathcal{R}$ în oxidul X. Masa moleculară medie a amestecului cu 50% X și 50% CO_2 este :

$$\overline{M} = 0,5 \cdot M_X + 0,5 \cdot 5 \cdot 44 = 18,5 \cdot 2 = 37 \, ; \; M_X = 30.$$

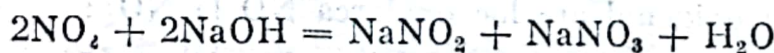
Fie $\mathcal{R}_m O_n$ (m, $n \in N$) formula oxidului X. Rezultă :

$$M_X = mA_{\mathcal{R}} + 16 \cdot n = m(7x) + 16n = 30.$$

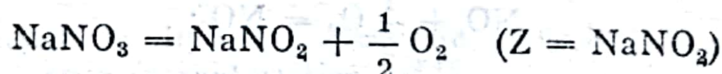
Evident $n < 2$, deci $n = 1$; $7mx = 14$; $mx = 2$.

$m = 1, x = 2$; $A = 14$ (azotul), X este NO, Y este NO_2 ;

$m = 2, x = 1$; $A = 7$ (litiul), Li_2O este însă solid.



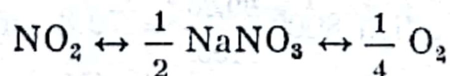
$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$



$$NaNO_3 = NaNO_2 + \frac{1}{2} O_2 \quad (Z = NaNO_2)$$

b) amestecul gazos conține x moli NO și y moli NO_2 :

$$22,4(x + y) = 6,72 \qquad (1)$$



$$NO_2 \leftrightarrow \frac{1}{2} NaNO_3 \leftrightarrow \frac{1}{4} O_2$$

Volumul oxigenului degajat este :

$$22,4 \cdot \frac{y}{4} = 0,56 \qquad (2)$$

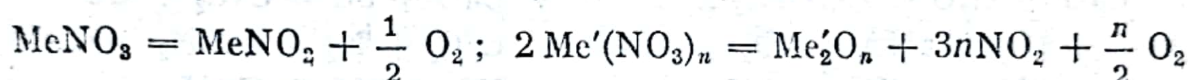
$x = 0,2$; $y = 0,1$; NO% = 66,66 ; NO_2% = 33,33.

17. Amestecul format din azotații a trei metale se încălzesc la temperatură ridicată. Gazele rezultate, avînd volumul de 3,248 l se tratează cu apă, rămînînd 0,784 l gaze neabsorbite. Reziduul solid obți-

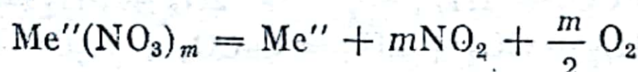
nut după încălzire, cîntărind 5,46 g, se tratează cu apă, masa lui scăzînd cu 1,70 g. Tratarea ulterioară cu acid acetic îi scade masa cu încă 1,60 g. Substanța rămasă se dizolvă în acid azotic, iar în soluție se introduce acid clorhidric. Se obține astfel 2,87 g de precipitat. Care sînt cele trei metale și care este compoziția procentuală a amestecului inițial? (Gazele sînt măsurate în condiții normale).

R. P. Bulgaria 1973

R. La încălzirea azotaților se pot obține ca reziduu solid:
a) azotați (din azotații metalelor alcaline);
b) oxizi metalici (din azotații de Ba, Cu, Fe etc.);
c) metalul liber (din azotații de Ag, Hg). Problema corespunde unui amestec de x moli a) (reziduu solubil în apă), y moli b) (reziduu solubil în acid acetic) și z moli c) (reziduu solubil doar în HNO_3). Reacții:



$$MeNO_3 = MeNO_2 + \frac{1}{2}O_2; \quad 2\,Me'(NO_3)_n = Me'_2O_n + 3nNO_2 + \frac{n}{2}O_2$$



$$Me''(NO_3)_m = Me'' + mNO_2 + \frac{m}{2}O_2$$

Volumul gazelor rezultate este:

$$22{,}4\left(\frac{x}{2} + \frac{3ny}{2} + \frac{ny}{4} + \frac{3mz}{2}\right) = 2{,}576 \qquad (1)$$

În apă nu se absoarbe oxigenul:

$$22{,}4\left(\frac{x}{2} + \frac{ny}{4} + \frac{mz}{2}\right) = 0{,}784 \qquad (2)$$

Reziduul obținut la calcinare este format deci din 1,70 g $MeNO_3$, 1,60g Me'_2O_n și 5,46 – (1,70 + 1,60) = 2,16 g Me''. Rezultă relațiile:

$$x(A + 46) = 1{,}70 \qquad (3)$$

$$y(2A' + 16n) = 1{,}60 \qquad (4)$$

$$ny(2E' + 16) = 1{,}6 \qquad (4')$$

$$zA'' = 2{,}16 \qquad (5)$$

La tratare cu HNO_3 metalul Me'' se dizolvă și apoi în prezența HCl precipită $Me''Cl_m$: $Me'' \leftrightarrow Me''Cl_m (E_{Me''Cl_m} = E_{Me''} + E_{Cl})$

$$\frac{E_{Me''}}{E_{Me''} + 35{,}5} = \frac{2{,}16}{2{,}87}; \quad E_{Me''} = 108 \ (Me'' = Ag, \ m = 1).$$

Din (5) rezultă: $z = \frac{2{,}16}{108} = 0{,}02$. Din (1) și (2) rezultă $x = 0{,}02$ și $ny = 0{,}06$. Din (3) rezultă A = 39 (Me = K), iar din (4'): $E' = 18{,}66$ ce corespunde fierului trivalent ($n = 3$, $y = 0{,}02$).

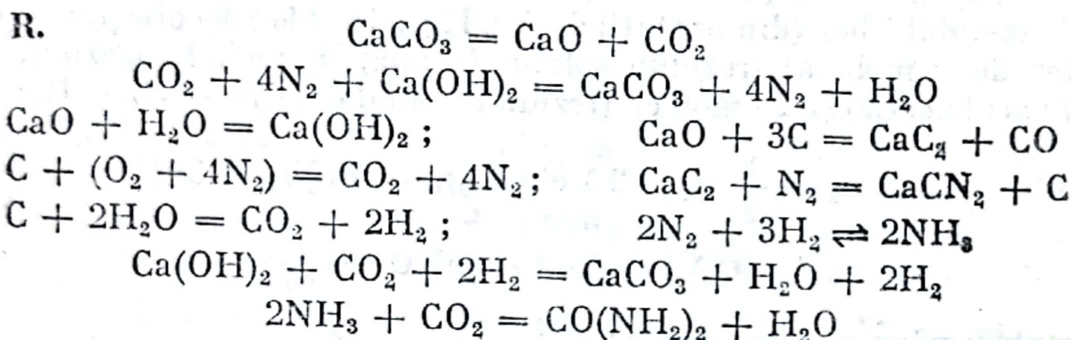
S-au supus descompunerii deci : $0,02 \cdot 101 + 0,02 \cdot 242 + 0,02 \cdot 170 = 10,26$ g amestec de azotați.

$$KNO_3\% = \frac{0,02 \cdot 101}{10,26} \cdot 100 = 19,69$$

$$Fe(NO_3)_3\% = \frac{242 \cdot 0,02}{10,26} \cdot 100 = 47,17 \text{ ; } AgNO_3\% = \frac{170 \cdot 0,02}{10,26} \cdot 100 = 33,13.$$

18. Dispuneți de următoarele materii prime : calcar, cărbune, aer și apă și aparatura necesară. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice prin care se pot obține : a) cianamida de calciu ; b) ureea.

R.



$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

$$CO_2 + 4N_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 4N_2 + H_2O$$

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \text{ ;} \qquad CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

$$C + (O_2 + 4N_2) = CO_2 + 4N_2 \text{ ;} \qquad CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$$

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 \text{ ;} \qquad 2N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + 2H_2 = CaCO_3 + H_2O + 2H_2$$

$$2NH_3 + CO_2 = CO(NH_2)_2 + H_2O$$

19. O soluție formată din 2 g de fosfor în 50 g sulfură de carbon are un punct de fierbere cu 0,75°C mai ridicat decît al solventului pur. Determinați numărul de atomi dintr-o moleculă de fosfor ($K_e = 2,37$).

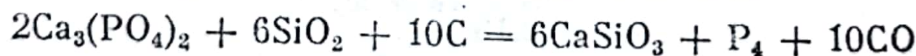
R. $M = K_e \frac{1000}{\Delta t} \cdot \frac{g_d}{g_s} = 2,37 \cdot \frac{1000}{0,75} \cdot \frac{2}{50} = 126,4$

$$31n = 126,4 \text{ ; } \quad n \approx 4.$$

20. Cînd se produce fosfor în cuptorul electric, șarja folosită de obicei este formată din fosforit, nisip și cărbune. Cum se modifică procesele chimice dacă reactorul este încărcat cu un amestec care nu conține unul din componenții amintiți ? Scrieți ecuațiile reacțiilor.

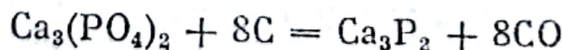
U.R.S.S. 1979

R. a) procesul global al obținerii fosforului este :



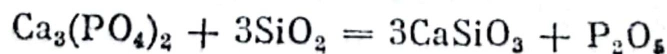
$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C = 6CaSiO_3 + P_4 + 10CO$$

b) în absența nisipului (SiO_2) :



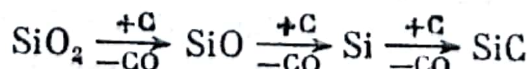
$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C = Ca_3P_2 + 8CO$$

c) în absența cărbunelui (C) :



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$$

d) în absența fosforitului $Ca_3(PO_4)_2$:



$$SiO_2 \xrightarrow[-CO]{+C} SiO \xrightarrow[-CO]{+C} Si \xrightarrow[-CO]{+C} SiC$$

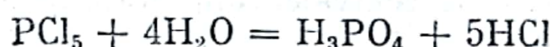
21. Prin încălzire, fosforul disociază. La 1 200°C, moleculele P_4 şi P_2 sînt aproximativ în număr egal. Care este gradul de disociere a moleculelor P_4 la această temperatură ?

R. $\alpha = 1/3$ (33,33%).

22. Ce concentraţie procentuală în acid fosforic şi acid clorhidric are soluţia rezultată prin dizolvarea a 8,34 g pentaclorură de fosfor în 200 g apă ?

Olimpiadă 1970

R. Are loc reacţia :



$$PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$$

cu producerea a $98 \cdot \frac{8,34}{208,5} = 3,92$ g H_3PO_4 şi $5 \cdot 36,5 \cdot \frac{8,34}{208,5} = 7,3$ g HCl.

Masa totală a soluţiei de acizi este : $200 + 8,34 = 208,34$ g

$$H_3PO_4\,\% = \frac{3,92}{208,34} \cdot 100 = 1,88 ; \quad HCl\,\% = \frac{7,3}{208,34} \cdot 100 = 3,50.$$

23. O cantitate de 4,1 g acid fosforos este neutralizată complet cu 150 cm^3 soluţie 1*N* de KOH. Care este concentraţia sării obţinute ? Problema este posibilă ? De ce ?

R. În 150 cm^3 soluţie 1*N* KOH sînt 0,15 moli KOH, ce neutralizează 4,1 g H_3PO_3 (0,05 moli). Deci pentru un mol H_3PO_3 se vor folosi 3 moli KOH. Prin urmare acidul fosforic ar avea 3 atomi de hidrogen înlocuibili cu metale (ar fi tribazic). Eroare ! Examinînd formula structurală a acidului fosforos $O \leftarrow \underset{\substack{| \\ H}}{P} \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$ se observă că acesta are numai 2 atomi de H înlocuibili (cei legaţi de oxigen). Deci este un acid dibazic.

24. Ce cantitate de P_2O_5 trebuie dizolvată în 200 cm^3 soluţie 10% de H_3PO_4 ($\rho = 1,053$ g/cm^3) pentru a obţine o soluţie 20% de H_3PO_4 ?

R. P. Bulgaria 1973

R. Trebuie să se dizolve x moli P_2O_5, masa finală a soluţiei devenind $200 \cdot 1,053 + 142x = (210,6 + 142x)$ grame. Din x moli P_2O_5 se obţin $2x$ moli H_3PO_4 ($196x$ grame). Soluţia finală conţine $\left(200 \cdot 1,053 \cdot \frac{10}{100} + 196x\right)$ g H_3PO_4 ; procentual :

$$H_3PO_4\,\% = \frac{21,06 + 196x}{210,6 + 142x} \cdot 100 = 20 ; \; x = 0,1256.$$

Trebuie să se dizolve $142x = 17,8352$ g P_2O_5.

25. Fosfatul unui metal are masa moleculară 342, iar echivalentul-gram al sării este 57. Să se deducă formula sării.

R. Fie A masa atomică a metalului, x valenţa acestuia. H_3PO_4 poate forma 3 tipuri de săruri cu metalul Me : $Me(H_2PO_4)_x$, $Me_2(HPO_4)_x$ şi $Me_3(PO_4)_x$, care se pot scrie cu o singură formulă astfel : $Me_n(H_{3-n}PO_4)_x$

$$x \in \mathbf{N}, \qquad n \in \{1,\ 2,\ 3\} \tag{1}$$

Masa moleculară a sării $Me_n(H_{3-n}PO_4)_x$ este :

$$n \cdot A + (98 - n)x = 342 \tag{2}$$

Ţinînd seama de definiţia echivalentului-gram al unei sări, rezultă egalitatea :

$$E = \frac{M}{\text{nr. at. metal} \cdot \text{valenţă metal}} = \frac{342}{n \cdot x} = 57$$

De unde :

$$n \cdot x = 6 \tag{3}$$

Prin eliminarea lui x între ecuaţiile (2) şi (3) se obţine :

$$An^2 - 348n + 588 = 0 \tag{4}$$

Condiţia de realitate a rădăcinilor ecuaţiei (4) — discriminantul trebuie să fie pozitiv — se scrie : $\Delta = 174^2 - 588A \geqslant 0$, de unde $A \leqslant 51{,}33$.

$$0 < A \leqslant 51{,}33 \tag{5}$$

Singurele perechi de numere naturale care verifică ecuaţia (3) şi condiţiile (4) şi (5) sînt :

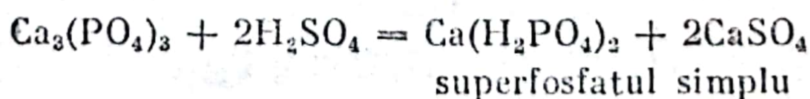
$n = 2$, $x = 3$, $Me_2(HPO_4)_3$. Din (2) se obţine $A = 27$, Me = Al.
$n = 3$, $x = 2$, $Me_3(PO_4)_2$. $A = 50{,}66 \approx 51$ ce corespunde vanadiului.
Sarea poate avea una din formulele : $Al_2(HPO_4)_3$ sau $V_3(PO_4)_2$.

26. Îngrăşămintele fosfatice se produc prin acţiunea H_2SO_4 concentrat asupra apatitelor şi fosforitelor. Aceasta duce la formarea de produşi secundari nocivi, care poluează mediul. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice implicate în procesul tehnologic şi propuneţi o metodă pentru eliminarea produşilor nocivi.

U.R.S.S. 1979

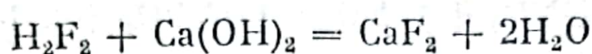
R. Apatita este un mineral natural cu compoziţia $Ca_{10}X_2(PO_4)_6$ sau $CaX_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$ — în care X este un halogen (mai frecvent fluorul, uneori clorul şi rareori bromul). Compoziţia fosforitei naturale este $Ca_3(PO_4)_2$.

Îngrăşămintele fosfatice se produc prin reacţia :

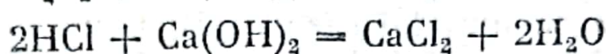


$$Ca_3(PO_4)_3 + 2H_2SO_4 = \underset{\text{superfosfatul simplu}}{Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4}$$

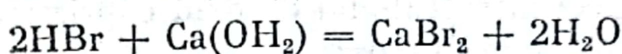
La tratarea apatitei cu H_2SO_4 concentrat se degajă produşi secundari poluanţi : H_2F_2, HCl, HBr, eventual Br_2 (vezi problema 9—23) care se pot absorbi prin trecerea gazelor în lapte de var — suspensie de $Ca(OH)_2$.



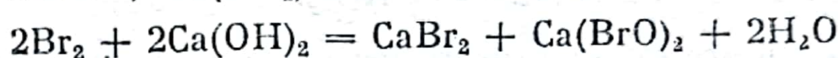
$$H_2F_2 + Ca(OH)_2 = CaF_2 + 2H_2O$$



$$2HCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O$$



$$2HBr + Ca(OH_2) = CaBr_2 + 2H_2O$$



$$2Br_2 + 2Ca(OH)_2 = CaBr_2 + Ca(BrO)_2 + 2H_2O$$

27. Se compară trei acizi ai fosforului cu formula generală H_3PO_x, unde x sînt numere întregi, mici şi diferite. Afirmaţiile de mai jos se referă la proprietăţile acestor acizi : a) acidul este tribazic ; b) acidul este monobazic ; c) acidul este dibazic ; d) acidul se formează prin reacţia PCl_3 cu apa ; e) sarea de sodiu a acidului se formează prin reacţia fosforului alb cu NaOH ; f) acidul se formează prin oxidarea fosforului cu HNO_3 concentrat ; g) acidul poate fi oxidat de soluţii apoase de Cu (II), dar nu poate fi oxidat de soluţii ale sărurilor de Ag (I) ; h) acidul nu poate fi oxidat cu $KMnO_4$.

1) Să se completeze formulele următoare cu valorile corectate ale lui x şi să se indice cu o literă în pătratul corespunzător afirmaţia care se referă la acidul respectiv :

H_3PO_x				
H_3PO_x				
H_3PO_x				

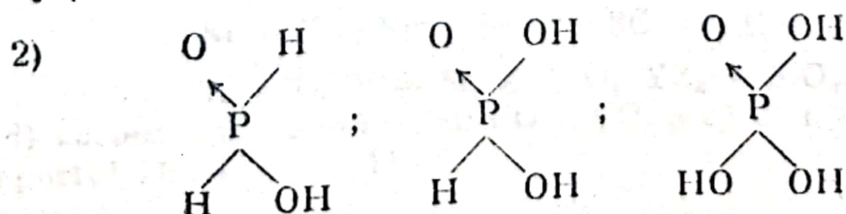
2) Să se scrie formulele structurale ale celor trei acizi ;

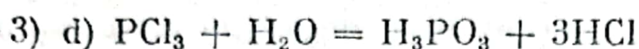
3) Să se exprime prin ecuaţii chimice procesele indicate în afirmaţiile d), e) şi f).

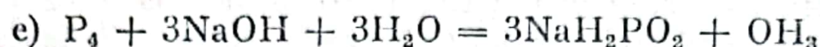
R. S. Cehoslovacă 1977

R. 1) Fosforul formează patru ortoacizi cu formula generală H_3PO_x ($x = 2, 3, 4, 5$). H_3PO_5 este un peroxoacid, cu caracter oxidant, care nu corespunde descrierilor de mai sus. Formulele acizilor sînt prin urmare H_3PO_2 — hipofosforos (afirmaţiile b) şi e)), H_3PO_3 (c, d, g) şi H_3PO_4 (a, f, h).

2)




3) d) $PCl_3 + H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$


e) $P_4 + 3NaOH + 3H_2O = 3NaH_2PO_2 + OH_3$


f) $3P_4 + 20HNO_3 + 8H_2O = 12H_3PO_4 + 20NO$

28. La trecerea compusului gazos A_xB_y peste oxid cupric încălzit, se obţin 2,7 g apă iar masa tubului cu oxid cupric creşte cu 5,1 g. Determinaţi formula compusului A_xB_y.

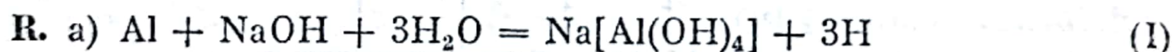
R. În aceste condiţii are loc oxidarea compusului A_xB_y cu oxigenul din CuO. Se formează (de exemplu) oxidul elementului B, iar elementul A se combină cu Cu. Deoarece se obţine apă, rezultă că B este hidrogenul, iar A_xB_y este hidrura elementului A (AH_y). În 2,7 g apă sînt 2,4 g O şi 0,3 g H. Creşterea masei tubului este egală cu diferenţa dintre cantitatea de element A care s-a combinat cu cuprul şi cantitatea de oxigen pierdută de CuO prin formarea apei. Masa de element *A* este deci : 5,1 + 2,4 = 7,5 g. Se poate scrie :

$$\frac{E_A}{1} = \frac{7,5}{0,3}\ ;\ E_A = 25\ ;\ M_A = E_A y = 25 \cdot y$$

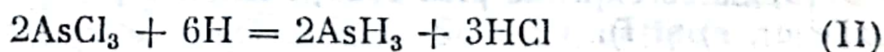
A este arsenul ($M = 75$, $y = 3$) iar A_xB_y are formula AsH_3.

29. 0,250 g aliaj de cupru şi aluminiu se tratează cu un exces de NaOH şi apoi se adaugă o soluţie de $AsCl_3$. Se dezvoltă un gaz, care în anumite condiţii depune 0,299 g de arsen. Se cere : a) să se scrie ecuaţiile reacţiilor care au loc ; b) să se determine compoziţia procentuală a aliajului.

R. S. România 1974


R. a) $Al + NaOH + 3H_2O = Na[Al(OH)_4] + 3H$ (I)

Se obţine hidrogen în stare născîndă (hidrogen atomic) care reduce combinaţiile arsenului la hidrogen arseniat AsH_3 :


$$2AsCl_3 + 6H = 2AsH_3 + 3HCl \qquad (II)$$


$$2AsH_3 \xrightarrow{t^\circ} 2As + 3H_2 \qquad (III)$$

(încălzire în absenţa aerului) ;

b) Cu % = 56,93 ; Al % = 43,04.

12. Elementele grupei a IV-a principală (carbonul, siliciul) şi compuşii lor

1. Indicaţi ecuaţiile reacţiilor chimice care au loc la încălzirea substanţelor următoare cu carbon:
a) P_4O_{10}; b) As_4O_6; c) CaO; d) $NaNH_2$; e) SiO_2.

R. D. Germană 1976

R. a) $P_4O_{10} + 10C = P_4 + 10CO$; b) $As_4O_6 + 6C = As_4 + 6CO$

c) $CaO + 3C = CaC_2 + CO$; d) vezi problema 12.—15

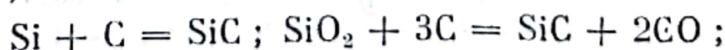
e) $SiO_2 \xrightarrow[-CO]{+C} SiO \xrightarrow[-CO]{+C} Si \xrightarrow{+C} SiC$

2. Din trei elemente X, Y, Z, primele două aparţin aceleiaşi grupe a sistemului periodic. 1) X şi Y reacţionează la 970—1 230 K dînd un compus de foarte mare duritate, ce conţin 30% element X; 2) acelaşi compus poate fi obţinut la o temperatură şi mai ridicată prin reacţia lui X cu YZ_n; 3) există doi compuşi gazoşi ai elementului X cu Z, căror mase moleculare sînt în raportul 7 : 11.

Se cere: a) identificarea elementelor X, Y, Z; b) scrierea ecuaţiilor reacţiilor ce au loc la temperatură foarte înaltă între elementul X şi Y, şi nomenclatura compusului obţinut; c) scrierea ecuaţiei reacţiei dintre X şi YZ_n cu formarea aceluiaşi compus cu cel de la punctul 1); d) identificarea compuşilor gazoşi formaţi de X cu Z, ale căror mase moleculare sînt în raportul 7 : 11.

R. P. Polonă 1978

R. Compuşi de mare duritate, ce se obţin la temperaturi foarte înalte, sînt carburile şi borurile. Deci X = carbonul sau borul. Dintre carburile elementelor grupei a IV-a principală şi borurile elementelor grupei a III-a principală, numai SiC (carborundul) verifică numeric (conţine 30% C), X= C. Carbura de siliciu se obţine prin reacţiile:



$Si + C = SiC$; $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$;

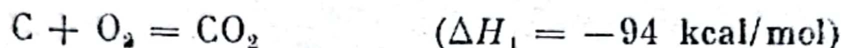
Deci: X = C, Y = Si, Z = O, $YZ_n = SiO_2$ $(n = 2)$.

d) carbonul formează oxizii CO şi CO_2 a căror mase moleculare sînt în raportul 28 : 44 = 7 . 11.

3. În ce raport trebuie amestecat cărbunele de lemn cu piatra de var, pentru ca să se obțină var nestins după începerea procesului fără a se consuma căldură din afară? Căldura de descompunere a pietrei de var este +43,5 kcal/mol, căldura de ardere a carbonului este −94 kcal/mol, iar pierderile de căldură sînt de 40%. (Se vor neglija impuritățile și procesele secundare).

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Căldura utilă (60%) degajată din reacția:



$$C + O_2 = CO_2 \qquad (\Delta H_1 = -94 \text{ kcal/mol})$$

trebuie să compenseze absorbția de căldură a reacției,



$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \qquad (\Delta H_2 = +43,5 \text{ kcal/mol})$$

n_1 moli carbon trebuie să se amestece cu n_2 moli $CaCO_3$. Trebuie să calculăm deci raportul $r = \frac{m_C}{m_{CaCO_3}} = \frac{12n_1}{100n_2}$.

Bilanțul termic se scrie:

$$-\frac{60}{100} \cdot 94n_1 + 43,5n_2 = 0,$$

de unde:

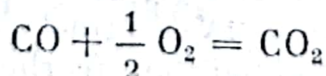
$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{43,5}{0,6 \cdot 94}; \; r = \frac{12}{100} \cdot \frac{n_1}{n_2} = \frac{87}{940} \approx \frac{92,55}{1\,000}$$

4. După aprinderea a $V_1 = 5$ l amestec de CO și oxigen mai rămîn $V_2 = 4$ l amestec gazos. Care poate fi compoziția volumetrică a amestecului inițial și a celui final?

R. Raportul $\frac{V_2}{V_1} = \frac{4}{5}$ este diferit de raportul stoichiometric $\frac{CO_2}{CO + O_2} = \frac{1}{1,5}$, deci unul din componente a fost în exces. Amestecul inițial conține x l CO și y l O_2:

$$x + y = V_1 \qquad (1)$$

a) *O_2 în exces*



$$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$$

	CO	O_2	CO_2
Inițial (l):	x	y	0
Final (l):	0	$y - \frac{x}{2}$	x

Total amestec final (I):

$$y - \frac{x}{2} + x = y + \frac{x}{2} = V_2 \qquad (2)$$

Rezultă:

$$x = 2(V_1 - V_2)\ ;\ y = 2V_2 - V_1$$

Inițial:

$$CO\% = \frac{x}{V_1} \cdot 100 = \frac{2(V_1 - V_2)}{V_1} \cdot 100\ ;\ O_2\% = \frac{y}{V_1} \cdot 100 = \frac{2V_2 - V_1}{V_1} \cdot 100$$

Final:

$$CO_2\% = \frac{x}{V_2} \cdot 100 = \frac{2(V_1 - V_2)}{V_2} \cdot 100\ ;\ O_2\% = \frac{y - \frac{x}{2}}{V_2} \cdot 100 = \frac{3V_2 - 2V_1}{V_2} \cdot 100$$

b) CO *în exces*

Inițial:

$$CO\% = \frac{x}{V_1} \cdot 100 = \frac{V_2}{V_1} \cdot 100\ ;\ O_2\% = \frac{y}{V_1} \cdot 100 = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100$$

Final:

$$CO_2\% = \frac{2y}{V_2} \cdot 100 = \frac{2(V_1 - V_2)}{V_2}\ 100\ ;\ CO\% = \frac{x - 2y}{V_2} \cdot 100 = \frac{3V_2 - 2V_1}{V_2} \cdot 100.$$

5. Într-o fabrică de sodă procesul tehnologic reclamă o cantitate de $100 m^3$ CO_2 pe oră, măsurat la 293 K și 770 mm Hg. Ce cantitate de piatră de var cu un conținut de 91% $CaCO_3$ și 3% $MgCO_3$ trebuie supusă descompunerii termice pentru a satisface necesarul de CO_2 al fabricii în 24 ore?

Admitere Institutul Politehnic Timișoara 1970

R. În 24 ore se obțin $V = 2\,400\ m^3$ CO_2, adică $n_{CO_2} = \frac{pV}{RT} = 101{,}206$ kmoli. Fie m cantitatea de piatră de var necesară, ce conține $\frac{91}{100} \cdot m$ kg $CaCO_3$ $\left(\frac{91}{100} \cdot \frac{1}{100} \cdot m \text{ kmoli}\right)$ și $\frac{3}{100} m$ kg $MgCO_3$ $\left(\frac{3}{100} \cdot m \cdot \frac{1}{84} \text{ kmoli}\right)$. Prin descompunerea carbonaților se obțin: $n_{CO_2} = 91 \cdot 10^{-4} \cdot m + \frac{3}{84} \cdot 10^{-2} \cdot m = 95{,}5714 \cdot 10^{-4} \cdot m$ kmoli CO_2.

$$m = \frac{101{,}206}{95{,}5714 \cdot 10^{-4}} = 10\,701{,}5 \text{ kg}.$$

6. Un amestec de gaze ocupă un volum de V m³. Amestecul conţine V_1 m³ CO, V_2 m³ CO_2 şi V_3 m³ aer (20% O_2 în volume). Amestecul trece succesiv prin următoarele transformări, sistemele fiind izolate de mediul extern: a) amestecul este trecut printr-o soluţie în exces de NaOH, rămînînd un volum V' de gaze; b) volumul V' se aprinde cu o scînteie electrică, gazul rămas avînd volumul V''; c) volumul V'' este trecut printr-o soluţie de NaOH, gazul rămas în final ocupînd volumul V'''. Fiind date volumele V, V', V'', V''', se cere: 1) volumele V_1, V_2 şi V_3; 2) masele componenţilor, precum şi masa moleculară medie a amestecului iniţial; 3) concentraţiile componenţilor amestecului iniţial (kmoli/kg); 4) volumele soluţiilor 1N de NaOH în transformările a) şi c), presupunînd că reacţia este totală şi că din reacţie rezultă o sare neutră; 5) densitatea medie şi densitatea medie faţă de aer a amestecului iniţial. (Gazele sînt măsurate la 0°C şi 1 atm).

Admitere Institutului Politehnic Bucureşti 1971

R.
$$V_1 + V_2 + V_3 = V \qquad (1)$$
$$(V_3 = 0{,}2V_3 \text{ m}^3\ O_2 + 0{,}8V_3 \text{ m}^3\ N_2)$$

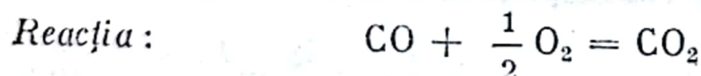
a) în NaOH se absoarbe numai CO_2:

$$V_1 + V_3 = V' \qquad (2)$$

Din (1) şi (2) se obţin imediat: $V_2 = V - V'$

b) în funcţie de valorile volumelor V_1 şi V_3, există mai multe posibilităţi de răspuns.

b′) *CO şi O_2 în raport stoichiometric* $\left(\frac{V_{CO}}{V_{O_2}} = \frac{V_1}{0{,}2V_3} = 2;\quad V_1 = 0{,}4V_3\right)$

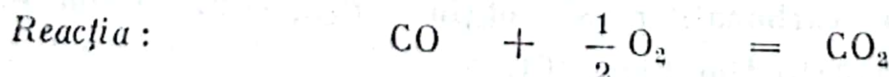


Reacţia: $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$

Iniţial (m³):	V_1	$0{,}2V_3$	0
Final (m³):	0	0	V_1

Total amestec final (m³), ($CO_2 + N_2$) $\quad V_1 + 0{,}8V_3 + 0{,}4V_3 + 0{,}8V_3 = 1{,}2V_3 = V'' \qquad (3')$

b″) *O_2 în exces*, $V_1 < 0{,}4V_3$



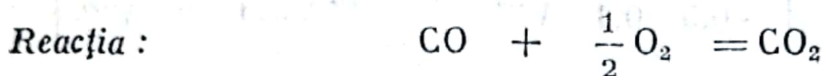
Reacţia: $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$

Iniţial (m³):	V_1	$0{,}4V_3$	0
Final (m³):	0	$0{,}2V_3 - \frac{1}{2}V_1$	V_1

Total amestec final (m^3), ($CO_2 + O_2$ exces $+ N_2$) :

$$0{,}2V_3 - 0{,}5V_1 + V_1 + 0{,}8V_3 = 0{,}5V_1 + V_3 = V'' \qquad (3'')$$

b''') *CO în exces*, $V_4 > 0{,}4V_3$



Reacția :	CO	$+ \frac{1}{2}O_2$	$= CO_2$
Inițial (m^3) :	V_1	$0{,}2V_3$	0
Final (m^3) :	$V_1 - 0{,}4V_3$	0	$0{,}4V_3$

Total amestec (final (m^3), ($CO_2 + CO$ exces $+ N_2$) :

$$0{,}4V_3 + V_1 - 0{,}4V_3 + 0{,}8V_3 = V_1 + 0{,}8V_3 = V'' \qquad (3''')$$

c) în urma absorbției în NaOH a CO_2 produs prin arderea de la punctul b), mai rămîne un volum gazos :

c') format din azot : $\quad 0{,}8V_3 = V'''$ $\qquad (4')$

c'') format din $O_2 + N_2$:

$$0{,}2V_3 - 0{,}5V_1 + 0{,}8V_3 = -0{,}5V_1 + V_3 = V''' \qquad (4'')$$

c''') format din $CO + N_2$:

$$V_1 - 0{,}4V_3 + 0{,}8V_3 = V_1 + 0{,}4V_3 = V''' \qquad (4''')$$

1') se rezolvă sistemul format din ecuațiile (1), (2), (3') și (4'), cu condiția $V_1 = 0{,}4 \cdot V_3$ și rezultă :

$$V_3 = 2{,}5V_1 = \frac{5}{7}V' = \frac{5}{6}V'' = \frac{5}{4}V'''.$$

1'') sistemul este format din ecuațiile (1), (2), (3'') și (4''), cu condiția $V_1 < 0{,}4V_3$.

$$\begin{cases} V_1 + V_2 + V_3 = V \\ V_1 \qquad\; + V_3 = V' \\ 0{,}5 \cdot V_1 \quad + V_3 = V'' \\ -0{,}5 \cdot V_1 + 0{,}4 \cdot V_3 = V''' \end{cases} \qquad \text{(4 ecuații cu 3 necunoscute)}$$

Condițiile de compatibilitate ale sistemului sînt :

— determinantul principal să fie diferit de zero :

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0{,}5 & 0 & 1 \end{vmatrix} = -0{,}5 \neq 0$$

— determinantul caracteristic să fie zero:

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & V \\ 1 & 0 & 1 & V' \\ 0,5 & 0 & 1 & V'' \\ -0,5 & 0 & 0,4 & V''' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & V' \\ 0,5 & 1 & V'' \\ -0,5 & 0,4 & V''' \end{vmatrix} = -\frac{1}{10}\begin{vmatrix} 2 & 5 & V' \\ 1 & 5 & V'' \\ -1 & 2 & V''' \end{vmatrix} =$$

(Se dezvoltă după coloana a II-a) (Se înmulțesc coloanele I și II cu 2, respectiv 5) (Se adună linia a III-a la a II-a și a III-a înmulțită cu 2 la prima)

$$= -\frac{1}{10}\begin{vmatrix} 0 & 0 & V' + 2V''' \\ 0 & 7 & V'' + V''' \\ 1 & 2 & V''' \end{vmatrix} = \frac{1}{10}[9(V'' + V''') - 7(V' + 2V''')] = 0$$

Se obține condiția de compatibilitate a sistemului:

$$7V' - 9V'' + 5V''' = 0 \qquad (5)$$

Soluțiile sistemului (1), (2), (3)'', sînt:

$$V_2 = V - V'; \quad V_1 = 2(V' - V''); \quad V_3 = 2V'' - V'.$$

1''') sistemul este format din ecuațiile (1), (2), (3''') și (4'''), cu condiția $V_1 > 0,4V_3$. Luîndu-se (1), (2) și (3''') ca ecuații principale, determinantul principal are valoarea $0,2 \neq 0$. Condiția de nulitate a determinantului caracteristic duce la relația

$$2V' - 3V'' + V''' = 0 \qquad (6)$$

Soluțiile sistemului (1), (2), (3''') sînt:

$$V_2 = V - V', \quad V_1 = 5V'' - 4V'; \quad V_3 = 5(V' - V'')$$

2) — 2') $m_{aer} = V \cdot \rho° = \frac{7}{5} V' \cdot \frac{28,9}{22,4}$; $m_{CO_2} = \frac{44}{22,4}(V - V')$;

$m_{CO} = \frac{2}{7} V' \cdot \frac{28}{22,4}$ (și analog pentru celelalte cazuri)

$$\overline{M} = \frac{V_{CO_2}}{V} \cdot 44 + \frac{V_{CO}}{V} \cdot 28 + \frac{V_{aer}}{V} \cdot 28,9;$$

3) $$c_x = \frac{\frac{V_x}{22,4}}{\text{masa totală a amestecului}} \cdot 100 = \frac{\frac{V_x}{22,4}}{\sum_i V_i \cdot \rho_i^0} \cdot 100 = \frac{\frac{V_x}{22,4}}{\sum_i V_i \frac{M_i}{22,4}} \cdot 100 =$$

$= \frac{V_x}{\sum_i V_i M_i} \cdot 100$. De exemplu: $c_{CO_2} = \frac{V_2}{28V_1 + 44V_2 + 28,9V_3} \cdot 100$ etc.

4) volumul soluţiilor de NaOH (m^3) :

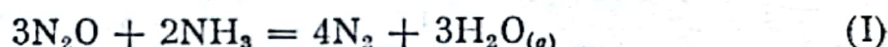
$$V_a = \frac{2V_1}{22,4} = \frac{V - V'}{11,2}\ ;\ V_c' = \frac{V_1''}{11,2}\ ;\ V_c'' = \frac{V_1''}{11,2}\ ;\ V_c''' = \frac{0,4 \cdot V_3}{11,2}.$$

5) $\overline{\rho^c} = \frac{\overline{M}}{22,4}$; $d_{aer} = \frac{\overline{M}}{28,9}$.

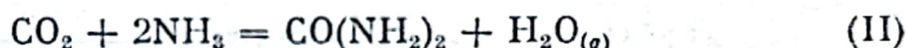
7. Într-o autoclavă sînt volume egale de amoniac şi de oxid gazos X la presiune şi temperatură ridicată. În aceste condiţii, densităţile celor două gaze sînt : $\rho_{NH_3} = 25,72$ g/l şi respectiv $\rho_X = 66,56$ g/l. După încetarea reacţiei, se constată că presiunea în vas este mai mică decît valoarea iniţială. Să se identifice compusul X.

R. $\rho_{NH_3} = \frac{pM_{NH_3}}{RT}$; $\rho_X = \frac{pM_X}{RT}$, de unde : $M_X = \frac{M_{NH_3}}{\rho_{NH_3}} \cdot \rho_X = 44$

Oxizii gazoşi cu masa moleculară egală cu 44 sînt N_2O şi CO_2 (vezi problema 24.—15). Reacţiile posibile sînt :



$$3N_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O_{(g)} \qquad \text{(I)}$$



$$CO_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O_{(g)} \qquad \text{(II)}$$

Scăderea presiunii ar putea avea loc numai în urma reacţiei (II) (cu $\Delta\nu < 0$). Rezultă $X = CO_2$.

8. La ce volum trebuie aduşi prin diluare 150 cm^3 soluţie 15,3% de Na_2CO_3 ($\rho = 1,16$ g (cm^3) pentru a obţine o soluţie cu concentraţia 0,5 M ?

Olimpiadă 1974

R. $V \approx 500$ cm^3.

9. Un mineral din grupa carbonaţilor a fost supus analizei care a indicat că 1 g de mineral conţine 0,3040 g CaO şi 0,2173 g MgO. În urma acţiunii HCl, din 1 g mineral s-au eliberat în laborator 0,2076 l CO_2 (21°C, 993,2 mm Hg). Pe baza acestor rezultate stabiliţi formula mineralului studiat.

R. S. Cehoslovacă 1977

R. $m_{CO_2} = \frac{pVM}{RT} = 0,4945$ g. Mineralul conţine numai CaO, MgO şi CO_2 : 0,2173 + 0,3040 + 0,4945 = 1,0158 g (diferenţa faţă de 1 g datorîndu-se erorilor experimentale şi impurităţilor).
Fie $x\,CaO \cdot y\,MgO \cdot z\,CO_2$ formula mineralului :

$$\frac{56x}{0,3040} = \frac{40y}{0,2173} = \frac{44z}{0,4945}$$

Se obţine : $CaO \cdot MgO \cdot 2\,CO_2$ sau $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (dolomitul).

10. O probă ce conține numai $CaCO_3$ și $MgCO_3$ s-a calcinat energic. Proba calcinată cîntărește jumătate din proba inițială. Să se calculeze procentele de $CaCO_3$ și $MgCO_3$ din probă.

R. S. România 1974

R. Proba inițială, ce conține x moli $MgCO_3$ și y moli $CaCO_3$, formează prin încălzire MgO și CaO. Rezultă relația :

$$\frac{\text{masă oxizi}}{\text{masă carbonați}} = \frac{40x + 56y}{84x + 100y} = \frac{1}{2},$$

de unde

$$x = 3y \left(\frac{x}{y} = 3\right).$$

Amestecul de carbonați conține :

$$MgCO_3\ \% = \frac{84x}{84x + 100y} \cdot 100 = \frac{8\,400}{84 + (y/x)} = 71,59$$

$$CaCO_3\ \% = \frac{100y}{84x + 100y} \cdot 100 = \frac{10\,000}{84(x/y) + 100} = 28,41.$$

11. Se calcinează 1,694 g amestec de $MgCO_3$, $CdCO_3$ și $BaCO_3$ la temperatura de 480°C, cînd $MgCO_3$ și $CdCO_3$ trec în oxizii respectivi iar $BaCO_3$ nu se modifică. După calcinare se obține un reziduu care cîntărește 1,245 g. Acesta se dizolvă în 20 cm^3 soluție $2N$ de HCl. După încetarea degajării de CO_2 se titrează excesul de HCl cu 18,9 cm^3 soluție $0,741N$ de NaOH. Care este compoziția amestecului de carbonați ?

R. P. Ungară 1975

R. $MgCO_3\ \% = 34,47$; $CdCO_3\ \% = 33,01$; $BaCO_3\ \% = 32,50$.

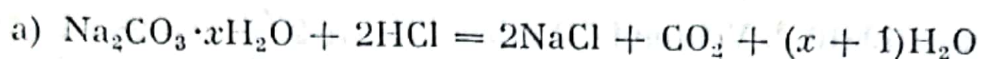
12. Tratînd o cantitate de 1,267 g sodă cristalizată cu o cantitate în exces de soluție de HCl se degajă 100,8 cm^3 gaz (c.n.). La descompunerea a 0,715 g dintr-un alt eșantion de sodă cristalizată, s-au întrebuințat 50 cm^3 soluție $0,2N$ de H_2SO_4. După descompunerea completă a sodei, excesul de acid a fost neutralizat cu 50 cm^3 soluție $0,1N$ de NaOH, folosindu-se ca indicator metiloranjul.

a) În primul tip de sodă, cîți moli de apă revin la un mol de Na_2CO_3 ?

b) Este oare echivalentă compoziția celor două tipuri de sodă ?

Olimpiada Internațională de Chimie 1970

R. Formulele celor două tipuri de sodă sînt $Na_2CO_3 \cdot xH_2O$, respectiv $Na_2CO_3 \cdot yH_2O$.



a) $Na_2CO_3 \cdot xH_2O + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + (x+1)H_2O$

sodă hidratată (g)	CO_2 (cm^3)	
$106 + 18x$	22 400	$= 0, \quad x = 9{,}75 \approx 10$
1,267	100,8	

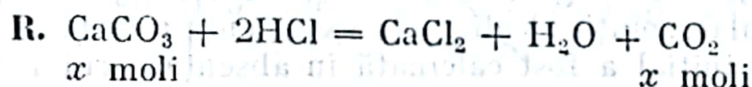
b) în reacția cu soda s-au folosit $0{,}01 - 0{,}005 = 0{,}005$ vali H_2SO_4 (0,245 g)

sodă hidratată (g)	H_2SO_4 (g)	
$106 + 18y$	98	$= 0;\ y = 10$
0,715	0,245	

Cele două tipuri de sodă au deci compoziția echivalentă.

13. O probă cîntărită de $CaCO_3$ pur a fost dizolvată într-un exces de acid clorhidric. Gazul eliberat a fost absorbit în 1 litru apă de var 0,148 % ($\rho \approx 1$ g/cm³) producînd 0,1 g de precipitat. Ce masă a avut proba ? Ce volum de gaz (c.n.) a fost absorbit în apa de var ?

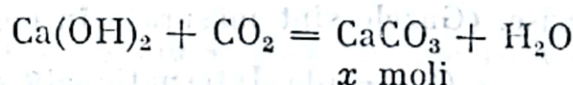
U.R.S.S. 1979



R. $\underset{x\ \text{moli}}{CaCO_3} + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + \underset{x\ \text{moli}}{CO_2}$

CO_2 degajat este absorbit apoi în $1\,000 \cdot 1 \cdot \frac{0{,}148}{100} = 1{,}48$ g $Ca(OH)_2$ (0,02 moli). Pot exista următoarele posibilități :

a) *$Ca(OH)_2$ în exces*



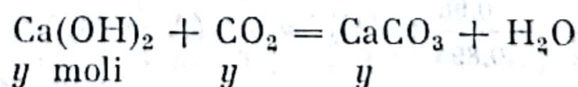
$$Ca(OH)_2 + CO_2 = \underset{x\ \text{moli}}{CaCO_3} + H_2O$$

Proba inițială a cîntărit $100x = 0{,}1$ g ($x = 10^{-3}$). Volumul CO_2 este :

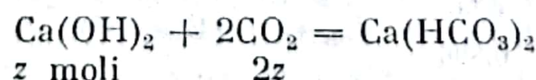
$$22{,}4x = 22{,}4 \cdot 10^{-3}\ \text{l}.$$

b) *CO_2 în exces*

În acest caz o parte din $CaCO_3$ format inițial se dizolvă în CO_2 formînd $Ca(HCO_3)_2$:



$$\underset{y\ \text{moli}}{Ca(OH)_2} + \underset{y}{CO_2} = \underset{y}{CaCO_3} + H_2O$$



$$\underset{z\ \text{moli}}{Ca(OH)_2} + \underset{2z}{2CO_2} = Ca(HCO_3)_2$$

Rezultă relațiile :

$$n_{Ca(OH)_2} = y + z = 0{,}02\ \text{moli} \qquad (1)$$

$$m_{pp} = 100y = 0{,}1\ \text{g} \qquad (2)$$

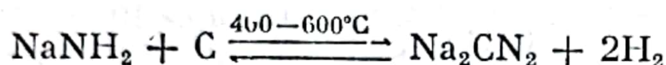
$y = 10^{-3}$; $z = 19 \cdot 10^{-3}$. Volumul CO_2 absorbit este $22,4(y + 2z) = 873,6 \cdot 10^{-3}$ l ; masa probei inițiale este : $100(y + 2z) = 3,9$ g.

Observație : Apa de var poate absorbi conform reacției (II) maximum $2 \cdot 0,02 = 0,04$ moli CO_2. Deci trebuie ca $x \leqslant 0,04$ pentru ca problema să aibă sens.

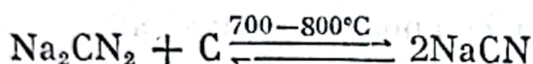
14. Ce reacții chimice pot avea loc la încălzirea unui amestec de sodiu metalic și cărbune într-un curent de amoniac uscat ? Răspunsul reprezentați-l prin ecuațiile chimice ale proceselor.



R. $2Na + 2NH_3 \xrightleftharpoons{300°C} 2NaNH_2 + H_2$; $2Na + H_2 = 2NaH$



$$NaNH_2 + C \xrightleftharpoons{400-600°C} Na_2CN_2 + 2H_2$$



$$Na_2CN_2 + C \xrightleftharpoons{700-800°C} 2NaCN$$

15. Un amestec de două substanțe solide simple a fost tratat cu exces de HCl, degajîndu-se 0,896 l de gaz și rămînînd 0,56 g reziduu care nu se dizolvă în exces de acid. Într-o a doua experiență, 1,52 g din același amestec au fost preluate cu o soluție 10% de NaOH în exces și s-au degajat 0,896 l de gaz, rămînînd încă 0,96 g substanță ce nu se dizolvă în excesul de soluție alcalină. În experiența a treia aceeași cantitate din amestecul inițial a fost calcinată în absența aerului, la o temperatură înaltă, formîndu-se o substanță ce se dizolvă complet în HCl cu degajarea a 0,448 l dintr-un gaz X. Întreaga cantitate de gaz X se introduce într-un vas de 1 l închis ermetic, umplut cu oxigen (c.n.), ceea ce duce la micșorarea presiunii înăuntrul vasului de aproximativ 10 ori. Să se dovedească prin calcul acest lucru și să se scrie ecuațiile reacțiilor descrise. (Gazele sînt măsurate în condiții normale).

Olimpiada Internațională de Chimie 1972

R. În prima experiență se degajă H_2, se dizolvă numai substanța simplă A și rămîn 0,56 g B. În a doua experiență se degajă de asemenea H_2, se dizolvă numai B și rămîn 0,96 g A. Deoarece $1,52 - 0,96 = 0,56$ rezultă că în ambele experiențe s-a folosit aceeași cantitate de amestec :

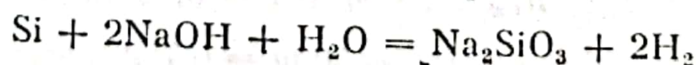
$$\frac{E_A}{11,2} = \frac{0,96}{0,896} ; \quad E_A = 12 \ (A = Mg)$$

$$\frac{E_B}{11,2} = \frac{0,56}{0,896} ; \quad E_B = 7 \ (B = Si)$$

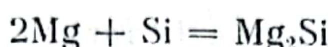
(se exclude B = Li, care ar reacționa cu HCl)



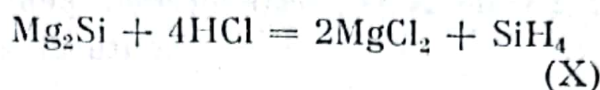
$$Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$$



$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$



$$2Mg + Si = Mg_2Si$$



$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + \underset{(X)}{SiH_4}$$

(se observă că Mg și Si sînt în cantități echivalente)



$$SiH_4 + O_2 = Si + 2H_2O$$

0,448 l SiH_4 ard în 0,448 l O_2. După ardere (apa se condensează) în vas mai rămîn 1 — 0,448 — 0,448 = 0,104 l O_2 aflat în exces:

$$p_0V_0 = p_1V_1\,; \quad \frac{p_1}{p_0} = \frac{V_0}{V_1} = \frac{0,104}{1} \approx \frac{1}{10}$$

16. Prin introducerea gazului foarte răspîndit X într-un vas de sticlă conținînd gazul U, care are aceeași densitate ca și gazul X, în vas rămîne numai puțin nisip umed. Cum pot fi obținute gazele X și U în labotatoare?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. În urma reacției se obține nisip (SiO_2) și apă. Rezultă că X este oxigenul, iar U o hidrură de Si (un silan). Silanul cu masa moleculară egală cu a oxigenului (32) este SiH_4.

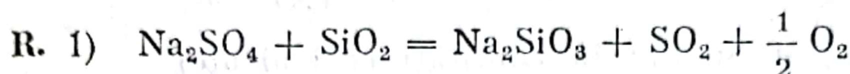
17. Să se denumească în două moduri compusul $SiCl_4$.

R. a) tetraclorură de siliciu; b) tetraclormonosilan (deoarece se poate considera — analogie cu CCl_4 — că se obține prin substituție atomilor de H din SiH_4 cu atomi de clor).

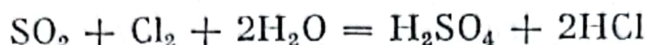
18. Sulfatul de sodiu se încălzește la roșu cu un exces de silice. Gazele care se degajă, dintre care unul este perfect insolubil, sînt trecute în apă de clor. Se adaugă o soluție de $BaCl_2$ și se obține un precipitat alb, care spălat și uscat cîntărește 0,7 g. Cîte grame de Na_2SO_4 s-au folosit? Care este volumul gazos total degajat (273 K, 1 atm)? Dar natura și volumul gazului insolubil degajat?; 2) Reziduul obținut la punctul 1) este reluat cu apă caldă, spălat și filtrat. Se obține un alt reziduu, care spălat și uscat cîntărește 2,820 g. Cîte grame de silice s-au încălzit la punctul 1) împreună cu Na_2SO_4?; 3) Reziduul de la punctul 2) se împarte în două părți egale: a) prima se topește la roșu cu un exces de Na_2CO_3 și dă, după răcire, un rest care se dizolvă complet în apă caldă. Soluțiilor obținute li se adaugă HCl în exces, formîndu-se un precipitat care se spală, se calcinează și se cîntărește. Scrieți reacțiile care dau naștere la acest precipitat. Care este natura și masa sa?; b) a doua parte se încălzește cu un exces de CaF_2 în H_2SO_4, cînd se degajă un gaz care este captat în întregime în apă. Se formează un precipitat care se separă prin filtrare, se calcinează și se cîntărește. Scrieți reacțiile respective, arătați care este natura și

masa precipitatului. Soluţia obţinută prin filtrare este acidă. De ce? Ce volum de soluţie 1*N* de NaOH este necesar pentru neutralizare?

Institutul de Mine — Paris



R. 1) $Na_2SO_4 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + SO_2 + \frac{1}{2} O_2$



$SO_2 + Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$



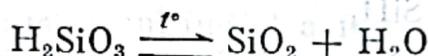
$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2HCl$

Gazul insolubil în apă este oxigenul. Conform reacţiilor, la 0,7 g $BaSO_4$ corespund 0,426 g Na_2SO_4, 67,30 cm^3 SO_2 şi 33,65 cm^3 O_2, adică un amestec gazos de $\approx$101 cm^3; 2) reziduul obţinut la punctul 1) este format din Na_2SiO_3 + excesul de SiO_2, din care numai Na_2SiO_3 este solubil. Deci excesul de SiO_2 reprezintă 2,820 g. În reacţiile de la punctul 1), în interacţiune cu 0,426 g Na_2SO_4 au intrat $\frac{92}{146} \cdot 0{,}426 = 0{,}276$ g SiO_2. Cantitatea totală de SiO_2 introdusă a fost: 2,820 + 0,276 = 3,096 g.

3) a) $Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2$. Reziduul solid, format din Na_2SiO_3 şi excesul de Na_2CO_3, este complet solubil. HCl depune din soluţia formată silicea hidratată:

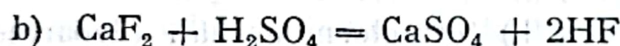


$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl$

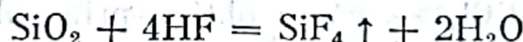


$H_2SiO_3 \xrightleftharpoons{t^\circ} SiO_2 + H_2O$

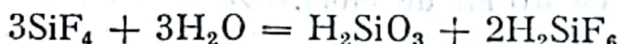
Prin reacţiile arătate se regenerează cantitatea iniţială de SiO_2.



b) $CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$



$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O$



$3SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 2H_2SiF_6$



$SiO_2 + H_2O$

Se regenerează numai 1/3 din cantitatea iniţială de SiO_2 (0,47 g). Soluţia este acidă datorită prezenţei H_2SiF_6 ($10{,}2173 \cdot 10^{-3}$ moli).

$H_2SiF_6 + 2NaOH = Na_2SiF_6 + 2H_2O$. Pentru neutralizare sînt necesari $2 \cdot 10{,}2173 \cdot 10^{-3}$ moli NaOH (aproximativ 20,43 cm^3 soluţie 1*N* de NaOH).

19. Pentru obţinerea cimentului Portland cu următoarea compoziţie relativă: $SiO_2 \cdot 2{,}75CaO$; $Al_2O_3 \cdot 3CaO$, $Fe_2O_3 \cdot CaO$, se porneşte de la argilă şi calcar. Cunoscîndu-se compoziţia procentuală a celor doi componenţi, se cere proporţia în care aceştia trebuie să se amestece.

	SiO_2%	Al_2O_3%	Fe_2O_3%	CaO%	% Pierderi la calcinare
argilă	64,5	14,6	6,1	5,6	9,2
calcar	1,3	0,8	0,3	54,4	43,2

Care este compoziţia procentuală în $CaCO_3$ a amestecului crud (iniţial)?

Probă de selecţie pentru O.I.Ch. 1974

R. Pentru a se obţine compoziţia cimentului Portland, 1 kg de argilă trebuie să se amestece cu x kg calcar. În 1 kg argilă sînt 0,645 kg SiO_2, 0,146 kg Al_2O_3, 0,061 kg Fe_2O_3 şi 0,056 kg CaO. În x kg calcar sînt:

$$\frac{1,3}{100}\cdot x \text{ kg } SiO_2,\quad \frac{0,8}{100} x \text{ kg } Al_2O_3,\quad \frac{0,3}{100} x \text{ kg } Fe_2O_3 \text{ şi } \frac{54,4}{100} x \text{ kg CaO}.$$

În $(1 + x)$ kg amestec de calcar + argilă se vor găsi deci:

$\frac{64,5}{100} + \frac{1,3}{100} x = \frac{64,5 + 1,3x}{100}$ kg SiO_2, adică $n_1 = \frac{64\cdot 5 + 1,3x}{60\cdot 100}$ kmoli SiO_2, la care trebuie să corespundă, conform compoziţiei relative a cimentului Portland, $2,75\cdot n_2$ kmoli CaO;

$0,061 + \frac{0,3}{100}\cdot x = \frac{6,1 + 0,3x}{100}$ kg Fe_2O_3, adică $n_2 = \frac{61 + 0,3x}{160\cdot 100}$ kmoli Fe_2O_3, la care corespund $3n_2$ kmoli CaO;

$0,146 + \frac{0,8}{100} x = \frac{14,6 + 0,8x}{100}$ kg Al_2O_3, adică $n_3 = \frac{14,6 + 0,8x}{102\cdot 100}$ kmoli Al_2O_3 la care corespund n_3 kmoli CaO;

$0,526 + \frac{54\cdot 4}{100} x = \frac{5,6 + 54,4x}{100}$ kg CaO, adică $n_4 = \frac{5,6 + 54,4x}{56\cdot 100}$ kmoli CaO.

Conform compoziţiei date, cantitatea de CaO trebuie să verifice relaţia:

$$2,75n_1 + n_2 + 3n_3 = n_4$$

$$2,75\cdot\frac{64,5 + 1,3x}{60\cdot 100} + \frac{6,1 + 0,3x}{160\cdot 100} + 3\cdot\frac{14,6 + 0,8x}{102\cdot 100} = \frac{5,6 + 54,5x}{56\cdot 100}$$

De unde $x \approx 3,75$. Raportul de amestecare trebuie să fie deci argilă : : calcar = $1 : x = 1 : 3,75$.

$n_4 = \frac{5,6 + 54,4x}{50\cdot 100}$ kmoli CaO se obţin prin descompunerea termică a n_4 kmoli $CaCO_3$ ($100\cdot n_4$ kg). Amestecul crud, $(1 + x)$ kg, conţine:

$$CaCO_3\ \% = \frac{100\cdot n_4}{1 + x}\cdot 100 = \frac{5,6 + 54,4x}{56(1 + x)}\cdot 100 = 78,79$$

20. Se dă următoarea serie de reacţii:


$A + Al \rightarrow B + Al_2O_3$ (I)


$B + Mg \rightarrow D$ (II)


$D + H_2O \rightarrow E + Mg(OH)_2$ (III)


$E + O_2 \rightarrow B + H_2O$ (IV)



a) Analizînd natura fiecărei reacţii să se determine din ce clasă de combinaţii face parte fiecare din substanţele A, B, D, E;

b) Prin încălzirea la 420°C a $m_1 = 2$ g compus E rămîne un reziduu solid ce cîntăreşte $m_2 = 1{,}75$ g. Să se identifice substanţele notate cu A, B, D, E şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice.

R. a) Prima reacţie reprezintă reducerea aluminotermică (intră Al şi iese Al_2O_3) a oxizilor în vederea obţinerii elementelor. Deci A este un oxid, iar B un element. Cum însă B se combină cu magneziul, el trebuie să aibe un caracter electrochimic diferit de magneziu, adică B este un nemetal. Mai mult, metoda se aplică evident numai oxizilor solizi şi elementele care se obţin, tot solide, trebuie să aibă afinitate relativ scăzută faţă de aluminiu. Substanţa D este un compus binar de forma Mg_xB_2. În (IV), se observă că prin oxidarea compusului E se obţine un element B şi apă. Hidrogenul din apa formată astfel nu poate proveni decît dintr-o hidrură a elementului B. Deci E este o hidrură gazoasă. b) La 420°C are loc disocierea termică a hidrurii BH_x cu formarea a m_2 g element B şi $(m_1 - m_2)$ g hidrogen:

$$\frac{E_B}{1} = \frac{m_2}{m_1 - m_2}; \quad E_B = 7 \Rightarrow M_B = 7x$$

Verifică condiţiile problemei numai siliciul ($B = Si$, $M_B = 28$, $x = 4$) $A = SiO_2$, $D = Mg_2Si$ şi $E = SiH_4$.

13. Borul şi compuşii săi

1. Prin încălzirea în atmosferă de oxigen a 5,4 g amestec de două substanţe simple solide, s-au obţinut 11 g amestec de oxizi. Prin tratarea a 5,4 g amestec iniţial cu soluţie în exces de NaOH s-au degajat 6,72 l (c.n.) de gaz şi au rămas 3,2 g substanţă cu o culoare frumoasă, care nu se dizolvă în soluţie de HCl sau baze. Dacă aceeaşi cantitate de amestec se tratează cu HNO_3 concentrat şi gazul degajat se barbotează prin 700 cm^3 soluţie 2N de KOH, concentraţia soluţiei se micşorează de aproximativ 2 ori. Să se scrie ecuaţiile tuturor transformărilor descrise şi să se determine prin calcul substanţele din amestec.

Probă suplimentară — O.I.Ch. 1972

R. Fie m_A, m_B cantităţile de element A, respectiv B din amestec:

$$m_A + m_B = 5{,}4 \qquad (1)$$

Masa oxigenului consumat pentru oxidare este 11 — 5,4 = 5,6 g. Notînd echivalenţii elementelor cu E_A şi E_B, cantitatea de oxigen necesară se calculează astfel:

$$\frac{E_A}{8} = \frac{m_A}{a_1}; \quad \frac{E_B}{8} = \frac{m_B}{a_2}$$

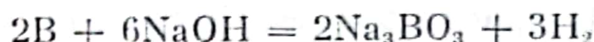
$$a_1 + a_2 = 8\left(\frac{m_A}{E_A} + \frac{m_B}{E_B}\right) = 5{,}6 \qquad (2)$$

Gazul ce se degajă la tratarea amestecului cu NaOH nu poate fi decît hidrogenul; nu se dizolvă astfel decît un component al amestecului (de exemplu B). Prin urmare, amestecul conţine $m_A = 3{,}2$ g element A şi $m_B = 2{,}2$ g element B.

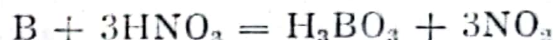
$$\frac{E_B}{11{,}2} = \frac{2{,}3}{6{,}72}; \quad E_B = 3{,}66 \rightarrow M_B = 3{,}66x$$

Pentru $x = 3$ se obţine $M_B \approx 11$ (B este deci borul). Din (2) se determină E_A: $E_A = \dfrac{m_A E_B}{0{,}7E_B - m_B} = 32$, $M_A = 32y$. Corespunde $M_A = 64$, A = Cu.

Reacţii:



$$2B + 6NaOH = 2Na_3BO_3 + 3H_2$$



$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2$$



$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

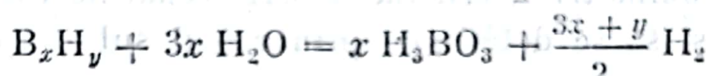


$$2NO_2 + 2KOH = KNO_3 + KNO_2 + H_2O$$

2. 0,04 moli dintr-un compus al borului cu hidrogenul formează prin reacţia cu apa 12,36 g de H_3BO_3 şi 11,90 l H_2 (20°C, 800 mm Hg). Scrieţi ecuaţia reacţiei şi determinaţi formula moleculară a compusului de bor.

R. P. Ungară 1975

R. Reacţia de hidroliză a boranului B_xH_y este următoarea:



$$B_xH_y + 3x\, H_2O = x\, H_3BO_3 + \frac{3x + y}{2} H_2$$

Din 0,04 moli de hidrură se vor obţine:

$$0{,}04x \cdot 62 = 12{,}36 \text{ g de } H_3BO_3 \qquad (1)$$

şi

$$0{,}04\left(\frac{3x + y}{2}\right) = \frac{pV}{RT} = 0{,}52 \text{ moli de } H_2 \qquad (2)$$

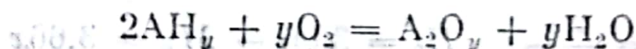
Din (1) şi (2) se obţine $x = 5$, $y = 11$ (B_5H_{11})



$$B_5H_{11} + 15H_2O = 5H_3BO_3 + 13H_2$$

3. La arderea a 0,7 g compus volatil A_xB_y se obţin 1,75 g substanţă solidă D şi apă. Să se determine prin calcul formula compusului A_xB_y şi să se calculeze densitatea faţă de aer a acestuia.

R. În urma procesului de ardere se formează oxizii elementelor A şi B. Deoarece se obţine apă, rezultă că B este hidrogenul, iar A_xB_y este o hidrură volatilă AH_y. Ecuaţia reacţiei este:



$$2AH_y + yO_2 = A_2O_y + yH_2O$$

Rezultă egalitatea:

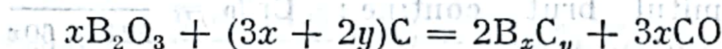
$$\frac{2(M_A + y)}{2M_A + 16y} = \frac{M_A + y}{M_A + 8y} = \frac{\frac{M_A}{y} + 1}{\frac{M_A}{y} + 8} = \frac{E_A + 1}{E_A + 8} = \frac{0{,}7}{1{,}75}$$

$\left(M_A\right.$ este masa atomică a elementului A, y — valenţa lui, $\left.E_A = \frac{M_A}{y}\right)$ $E_A = 3{,}66$; $M_A = 3{,}66y$. Consultînd tabelul periodic, se alege $M_A \approx$ ≈ 11 pentru $y = 3$ (A este borul). Hidrura borului există însă numai sub formă de dimer B_2H_6. Deci A_xB_y este B_2H_6, iar D este B_2O_3.

$$d_{aer} = \frac{28}{28{,}9} = 0{,}968.$$

4. Prin topirea unui amestec de 0,5 g B_2O_3 cu 0,3 g C, în absenţa aerului, se obţine carbura de bor. Să se determine formula carburii de bor, dacă în topitura obţinută după reacţie nu mai există carbon liber, iar din reacţie se degajă numai CO.

R. Fie B_xC_y formula carburii de bor. Oxigenul din B_2O_3 se regăseşte după reacţie integral în CO, deci ecuaţia reacţiei este:



$$xB_2O_3 + (3x + 2y)C = 2B_xC_y + 3xCO$$

Rezultă:

$$\begin{array}{c|cc|l} & B_2O_3\ (g) & C(g) & \\ & 66x & (3x+2y)\cdot 12 & \\ & 0{,}5 & 0{,}3 & = 0,\quad \frac{x}{y} = 4 \end{array}$$

Cea mai simplă formulă a carburii de bor este B_4C ($y = 1$, $x = 4$).

5. Prin evaporarea lentă a m grame soluţie de concentraţie c % a unei substanţe X se obţin m' grame cristale. Determinaţi numărul de molecule de apă din hidratul substanţei. Se cunoaşte masa moleculară M a substanţei anhidre. Aplicaţie pentru X = $Na_2B_4O_7$, $m =$ $= 300$ kg, $m' = 113{,}5$ g, $c = 20\%$.

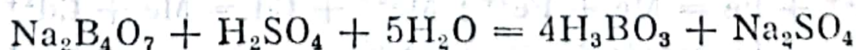
R. Prin evaporarea lentă a soluţiilor se obţin de obicei cristale de hidrat. Fie x numărul moleculelor de apă dintr-o moleculă de hidrat.

$$\begin{array}{|cc|l} \text{Substanţă anhidră (g)} & \text{Hidrat (g)} & \\ M & M + 18x & \\ m\frac{c}{100} & m' & = 0,\quad x = \frac{M(100m' - mc)}{18mc} \end{array}$$

Formula hidratului $Na_2B_4O_7$ ($M = 202$) este $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

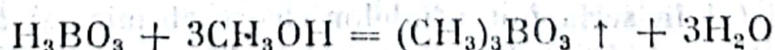
6. Pentru îndepărtarea acidului boric din soluţiile sărurilor sale se procedează astfel: se adaugă acid sulfuric, apoi alcool metilic şi se fierbe. Descrieţi cu ajutorul ecuaţiilor chimice procesele care au loc.

R. H_2SO_4 fiind un acid tare, înlocuieşte H_3BO_3 din sărurile sale:



$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = 4H_3BO_3 + Na_2SO_4$$

— Cu CH_3OH se formează esterul trimetilic al H_3BO_3, care distilă:



$$H_3BO_3 + 3CH_3OH = (CH_3)_3BO_3 \uparrow + 3H_2O$$



14. Generalități despre metale

1. Un minereu brut de crom, cromitul, de compoziție $Fe(CrO_2)_2 \cdot x\,SiO_2$ conține 41,82% Cr. a) Care este procentul impurităților de SiO_2 în minereul de crom ? b) Care este proporția masică Fe : Cr în minereul brut ?

R. P. Polonă 1978

R. a) Cromitul brut conține: $Cr\% = \frac{2 \cdot 52}{224 + 60x} \cdot 100 = 41{,}82$;

$x \approx 0{,}4$ și $SiO_2\% = \frac{60x}{22 \cdot 4 + 60x} \cdot 100 = 9{,}67$.

b) Proporția masică Fe : Cr este $56 : 2 \cdot 52 = 7 : 13$.

2. Ce costă mai mult după părerea dvs. : un gram de clorură de radiu sau un gram de bromură de radiu ? Explicați răspunsul.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Elementul prețios este evident radiul ; combinațiile vor fi cu atît mai scumpe cu cît conținutul Ra% este mai mare. Deci mai scumpă este $RaCl_2$.

3. Cu ajutorul sistemului periodic al elementelor scrieți configurația electronică a elementului scandiu.

R. D. Germană 1976

R. $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^1\ 4s^2$

4. 200 g soluție apoasă de clorură a unui metal divalent s-au împărțit în două părți egale. În prima parte s-a introdus o lamelă de fier, în a doua una de cadmiu. Tot metalul din soluții s-a depus pe plăcuță. Masa celui de fier a crescut cu 0,1 g, iar a celei de cadmiu a scăzut cu 0,6 g. Determinați formula clorurii metalice și concentrația soluției.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. $Me^{2+} + Fe = Me + Fe^{2+}$; $Me^{2+} + Cd = Me + Cd^{2+}$

În fiecare porțiune de 100 g soluție sînt m grame metal Me care reacționează cu x grame Fe, respectiv y grame Cd (evident, metalul Me se află în urma Fe și Cd în seria potențialelor electrochimice și are masa ato-

mică mai mare decît cea a fierului, însă mai mică decît cea a Cd : $56 < A_{Me} < 112$). Rezultă ecuațiile :

$$m - x = 0{,}1 \qquad\qquad x = m - 0{,}1 \qquad (1)$$

$$y - m = 0{,}6 \qquad\qquad y = m + 0{,}6 \qquad (2)$$

$$\begin{vmatrix} A_{Me} & 56 \\ m & x \end{vmatrix} = 0 \qquad\qquad \begin{vmatrix} A_{Me} & 112 \\ m & y \end{vmatrix} = 0$$

$$A_{Me} = \frac{56m}{x} \quad (3); \qquad\qquad A_{Me} = \frac{112m}{y} \quad (4)$$

Rezultă $m = 0{,}8$ g și $A_{Me} = 64$ (Me=Cu)·0,8 g (0,0125 at-g) Cu sînt cuprinși în 0,0125 moli $CuCl_2$.

$$c_{soluție} = \frac{0{,}0125 \cdot 135}{100} \cdot 100 = 1{,}68\% \ CuCl_2.$$

5. O placă metalică se introduce într-o soluție de $CuSO_4$. După un timp se scoate placa, se usucă și se constată că masa ei a crescut cu Δm grame. Pentru care metal Δm este maxim?

R. Fie x — masa de metal din care este formată placa care trece în soluție, y — masa de cupru care se depune pe placă; E — echivalentul metalului din placă. Cantitățile y și x sînt proporționale cu echivalenții metalelor:

$$\frac{x}{y} = \frac{E}{32} \qquad (1)$$

Creșterea Δm a masei plăcii este egală cu diferența dintre cantitatea de Cu depusă și cantitatea x de metal dizolvată:

$$y - x = \Delta m \qquad (2)$$

Din (1) și (2) se obține:

$$\Delta m = x\left(\frac{32}{E} - 1\right)$$

Δm este maxim cînd x este maxim (s-a dizolvat întreaga placă) și E este minim. Cel mai mic echivalent-gram dintre metale îl are beriliul, $E_{Be} = 4{,}5$; max $(\Delta m) = 6{,}11x$.

5. O soluție ce conține amestecul a două cloruri ale unui metal în stările de oxidare (II) și (III) se supun electrolizei. Trecînd prin electrolit o cantitate de electricitate de 9 650 C se depun 4,656 g metal. În același timp, la anod se degajă clor, din clorura metalului trivalent

rezultînd 1,141 l (c.n.). Se cere : a) care este metalul care se depune; b) în ce raport masic se află diclorura și triclorura în amestec ?

R. S. România 1974

R. a) Fie A masa atomică a metalului.

$$E_1 = \frac{A}{2}; \quad m_1 = \frac{E_1}{\mathcal{F}} Q = \frac{A}{2\mathcal{F}} Q$$

$$E_2 = \frac{A}{3}; \quad m_2 = \frac{E_2}{\mathcal{F}} Q = \frac{A}{3\mathcal{F}} Q$$

$$m = m_1 + m_2 = \frac{5}{6} \cdot \frac{A}{\mathcal{F}} Q$$

De unde $A = \frac{6}{5} \cdot \frac{m\mathcal{F}}{Q} = 55{,}871$ ce corespunde fierului. Cele două cloruri sînt $FeCl_2$ și $FeCl_3$.

b) $FeCl_3 \xrightarrow{\text{electroliză}} Fe + \frac{3}{2} Cl_2$

1,141 l Cl_2 se obțin concomitent cu $m_2 = 55{,}872 \cdot \frac{1{,}141}{1{,}5 \cdot 22{,}4} = 1{,}897$ g Fe. Cantitatea de Fe din $FeCl_2$ este : $m_1 = m - m_2 = 2{,}759$ g. Există deci raportul :

$$\frac{m_{FeCl_2}}{m_{FeCl_3}} = \frac{162{,}872 \cdot \frac{1{,}897}{55{,}872}}{126{,}872 \cdot \frac{2{,}759}{55{,}872}} = \frac{88}{100}$$

6. În șase borcănașe sînt următoarele metale : Zn, Mg, Fe, Cu, Na, Al. Care este probabilitatea ca, luînd un borcănaș la întîmplare, metalul din el să reacționeze : 1) cu HCl ; 2) cu H_2SO_4 — a) cu degajare de H_2, b) indiferent cum ; 3) cu HNO_3 — a) concentrat ; b) diluat.

R. Conform definiției, probabilitatea este :

$$p = \frac{\text{numărul cazurilor favorabile}}{\text{numărul cazurilor posibile}}$$

Numărul cazurilor posibile va fi întotdeauna egal cu 6, cîte metale avem. 1) cu HCl doar Cu nu reacționează : $p = \frac{5}{6}$; 2) — a) Sînt posibile două subcazuri : H_2SO_4 diluat (nu reacționează Cu) : $p = \frac{5}{6}$ și H_2SO_4 concentrat (Zn, Fe, Al, și Cu reduc acidul la SO_2) : $p = \frac{2}{6}$;

b) $p = \frac{6}{6} = 1$; 3) — a) (nu se dizolvă aluminiul și fierul) ; $p = \frac{4}{6}$;
b) $p = \frac{6}{6} = 1$.

7. Se cunoaște că metalul A se dizolvă în soluția substanței B și în soluția substanței C, dar nu se dizolvă în soluția ce se obține prin amestecarea soluțiilor B și C. Care pot fi substanțele A, B, C?

R. A ar putea fi un metal cu caracter amfoter (Be, Al, Zn etc.) care se dizolvă atît în soluții de acizi (B) cît și în soluții de hidroxizi alcalini (C), însă nu se dizolvă în soluțiile sărurilor alcaline obținute prin amestecarea soluției lui B cu soluția lui C.

8. Un aliaj preparat pentru scopuri experimentale conține Al, Zn, Si și Cu. La tratarea a 1 000 mg de aliaj cu HCl în exces se degajă 843 cm^3 H_2 (0°C, 1 atm) și rămîne un reziduu nedizolvabil de 170 mg. 500 mg de aliaj produc în reacție cu exces de NaOH 517 cm^3 de H_2 (0°C, 1 atm) și rămîne o parte nedizolvabilă. Calculați compoziția procentuală a aliajului.

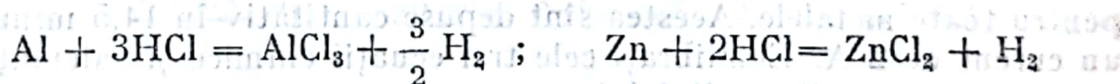
Mase atomice: $A_{Al} = 26,98$; $A_{Zn} = 65,37$; $A_{Si} = 28,09$; $A_{Cu} = 63,55$.

Olimpiada Internațională de Chimie 1974

R. Se face calculul pentru 1 g de aliaj, format din x at-g aluminiu, y at-g de Zn, z at-g de Si și v at-g de Cu:

$$26,98x + 63,37y + 28,09z + 63,55v = 1 \qquad (1)$$

Cu HCl reacționează doar Al și Zn:



$$Al + 3HCl = AlCl_3 + \frac{3}{2}H_2 \; ; \qquad Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

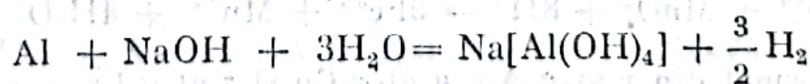
cu eliberarea a:

$$22,4\left(\frac{3}{2}x + y\right) = 0,843 \text{ l } H_2 \qquad (2)$$

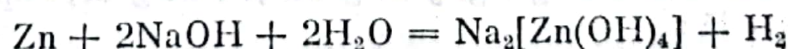
Reziduul rămas este format din Si și Cu:

$$28,09z + 63,55v = 0,170 \text{ g} \qquad (3)$$

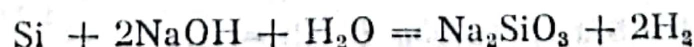
Prin acțiunea NaOH asupra a 1 g aliaj (se dizolvă numai Al, Zn și Si) se obțin $2 \cdot 0,517 = 1,034$ l H_2.



$$Al + NaOH + 3H_2O = Na[Al(OH)_4] + \frac{3}{2}H_2$$



$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$



$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

Volumul hidrogenului degajat este :

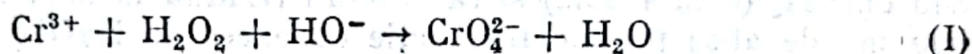
$$22{,}4\left(\frac{3}{2}x + y + 2z\right) = 1{,}034 \text{ l} \qquad (4)$$

Din (2) şi (4) se obţine imediat $z = 4{,}2633 \cdot 10^{-3}$, care introdus în (3) dă : $v = 7{,}9057 \cdot 10^{-4}$, iar din (1) şi (2) se obţine $x = 22{,}9353 \cdot 10^{-3}$ şi $y = 3{,}2309 \cdot 10^{-3}$.

$$\text{Al}\% = \frac{26{,}98x}{1} \cdot 100 = 61{,}88\,; \qquad \text{Zn}\% = 65{,}37y \cdot 100 = 21{,}12$$

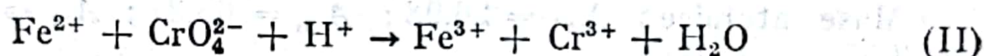
$$\text{Si}\% = 28{,}09z \cdot 100 = 11{,}97\,; \qquad \text{Cu}\% = 63{,}55v \cdot 100 = 5{,}02$$

9. Se dizolvă 1,5 g de aliaj Ag—Cu—Cr iar soluţia conţinînd ionii Ag^{+}, Cu^{2+} şi Cr^{3+} se diluează la exact 500 cm³. Cromul conţinut în 50 cm³ soluţie este oxidat, după îndepărtarea Ag^{+} şi Cu^{2+}, conform reacţiei :



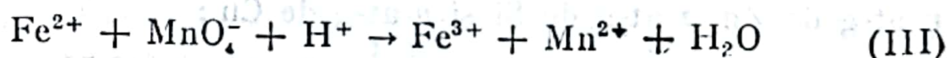
$$Cr^{3+} + H_2O_2 + HO^{-} \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O \qquad (I)$$

Se adaugă apoi 25 cm³ soluţie 0,1*N* de sare de Fe^{2+}, cînd are loc reacţia :



$$Fe^{2+} + CrO_4^{2-} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+} + H_2O \qquad (II)$$

Pentru oxidarea totală a ionilor Fe^{2+} rămaşi după reacţia (II) se folosesc 17,20 cm³ soluţie 0,02*M* de $KMnO_4$. Reacţia care are loc este :



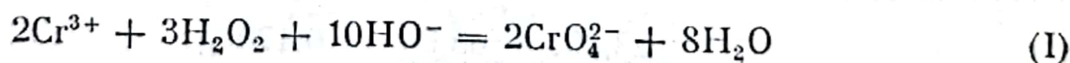
$$Fe^{2+} + MnO_4^{-} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + H_2O \qquad (III)$$

O parte de 200 cm³ din soluţia originală încă nefolosită este electrolizată. Datorită reacţiilor secundare randamentul electrolizei este de 90% pentru toate metalele. Acestea sînt depuse cantitativ în 14,5 minute sub un curent de 2 A. Echilibraţi cele trei ecuaţii chimice şi calculaţi compoziţia procentuală a aliajului.

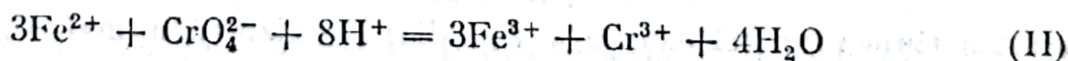
Mase atomice : $A_{Ag} = 107{,}87$; $A_{Cu} = 63{,}55$; $A_{Cr} = 52{,}00$.

Olimpiada Internaţională de Chimie 1975

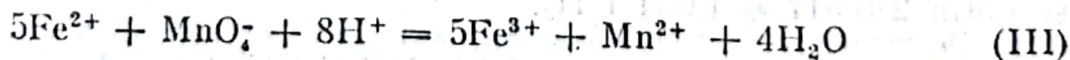
R. Ecuaţiile reacţiilor sînt :



$$2Cr^{3+} + 3H_2O_2 + 10HO^{-} = 2CrO_4^{2-} + 8H_2O \qquad (I)$$



$$3Fe^{2+} + CrO_4^{2-} + 8H^{+} = 3Fe^{3+} + Cr^{3+} + 4H_2O \qquad (II)$$



$$5Fe^{2+} + MnO_4^{-} + 8H^{+} = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (III)$$

Aliajul este format din *x* at-g Ag, *y* at-g Cu şi *z* at-g Cr, cuprinşi în 500 cm³ soluţie iniţială :

$$107{,}87x + 63{,}55y + 52z = 1{,}5 \qquad (1)$$

În reacţia (II) intră $\frac{50}{500}z$ ion-g Cr^{3+} şi se consumă $3 \cdot 0{,}1 \cdot z$ ion-g Fe^{2+}. Pentru oxidarea totală a ionilor Fe^{2+} rămaşi, $\left(\frac{25}{1000} \cdot 0{,}1 - 0{,}3 \cdot z\right)$ ion-g, sînt necesari, conform reacţiei (III):

$$\left(\frac{25}{1000} \cdot 0{,}1 - 0{,}3z\right) \cdot \frac{1}{5} = \frac{17{,}20}{1\,000} \cdot 0{,}02 \text{ moli } KMnO_4 \qquad (2)$$

La electroliza a 200 cm³ soluţie iniţială de $Ag^+ + Cu^{2+} + Cr^{3+}$ se consumă:

$$Q = \frac{200}{500}\sum_{i=1}^{3} Q_i = 0{,}4\,\mathcal{F}\sum_{i=1}^{3}\frac{m_i}{E_i} = 0{,}4\,\mathcal{F}\sum_{i=1}^{3}\frac{m_i}{\frac{A_i}{v_i}} =$$

$$= 0{,}4\,\mathcal{F}\sum_{i=1}^{3}\frac{m_i \cdot v_i}{A_i} = 0{,}4\,\mathcal{F}\sum_{i=1}^{3} n_i \cdot v_i = 0{,}4\,\mathcal{F}(x + 2y + 3z) =$$

$$= 2 \cdot 14{,}5 \cdot 60\eta \text{ Coulombi} \qquad (3)$$

(v_i este valenţa metalului Me_i, n_i este numărul de at-g de metal Me_i). Sistemul de ecuaţii (1), (2), (3) are soluţiile:

$$x = 4{,}49 \cdot 10^{-3};\ y = 13{,}855 \cdot 10^{-3};\ z = 2{,}6 \cdot 10^{-3}.$$

Compoziţia aliajului este deci:

$$Ag\% = \frac{107{,}87x}{1{,}5} \cdot 100 = 32{,}28;\quad Cu\% = \frac{63{,}55y}{1{,}5} \cdot 100 = 58{,}69;$$

$$Cr\% = \frac{52,z}{1{,}5} \cdot 100 = 9{,}01$$

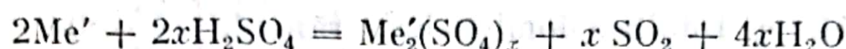
10. Din reacţia H_2SO_4 diluat cu un aliaj format din două metale s-au degajat 2,24 l de hidrogen (c.n.), iar masa aliajului s-a micşorat cu 6,5 g. La dizolvarea a 1 g din substanţa rămasă în exces de H_2SO_4 concentrat se degajă 112 cm³ SO_2 (c.n.). Ce metale intră în compoziţia aliajului? Ce se va produce dacă asupra lui va acţiona HNO_3 diluat?

U.R.S.S. 1972

R. În H_2SO_4 se dizolvă numai metalul electropozitiv Me:

$$\frac{E_{Me}}{11{,}2} = \frac{6{,}5}{2{,}24};\ E_{Me} = 37{,}5 \text{ (metalul este zincul).}$$

Ecuaţia reacţiei de dizolvare a celuilalt metal Me' (cu masa atomică A şi valenţa x) în H_2SO_4 concentrat este:

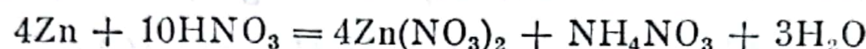


$$2Me' + 2xH_2SO_4 = Me'_2(SO_4)_x + x\,SO_2 + 4xH_2O$$

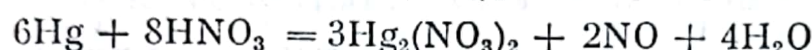
$$\begin{array}{ll} Me'(g) & SO_2(l) \end{array}$$

$$\begin{vmatrix} 2A' & 22{,}4x \\ 1 & 0{,}112 \end{vmatrix} = 0, \quad A' = 100x \ (Me' = Hg,\ x = 2)$$

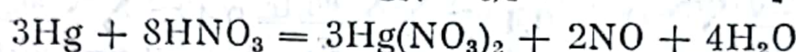
Cu HNO_3 diluat s-ar produce reacţiile:



$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$



$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

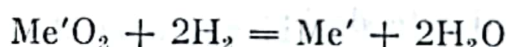


$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

11. Un amestec format din oxidul unui metal divalent Me şi oxidul unui metal tetravalent Me' este supus reducerii cu H_2. În urma reacţiei, $Me'O_2$ se reduce la metal, MeO rămîne neschimbat, iar masa probei scade cu 0,15 g. Pe de altă parte, prin tratarea amestecului rezultat la reducere cu H_2SO_4, MeO se transformă în sulfat insolubil şi masa probei a crescut cu 0,75 g (Me' a rămas nedizolvat). În ce raport molar se află cei doi oxizi în amestec?

R. P. Bulgaria 1973

R. Amestecul este format din x moli MeO şi y moli Me'O. Scăderea de masă la reducere:



$$Me'O_2 + 2H_2 = Me' + 2H_2O$$

corespunde masei de oxigen din $y = \frac{0{,}15}{32}$ moli $Me'O_2$.

$MeO + H_2SO_4 = MeSO_4 + H_2O$. Creşterea masei se datorează în acest caz diferenţei dintre masa moleculară a $MeSO_4$ şi a MeO:

$$\Delta m \cdot (M_{MeSO_4} - M_{MeO})x = (A_{Me} + 96 - A_{Me} - 16)x = 0{,}75 \text{ g}; \quad x = \frac{0{,}75}{80}$$

Raportul căutat este:

$$MeO : Me'O_2 = x : y = \frac{0{,}75}{80} : \frac{0{,}15}{32} = 2 : 1.$$

12. Dacă se presupune că meteoritul Tungus* a fost de natură ferică şi rămăşiţele sale au intrat în pămînt, să se prevadă ce procese chimice au suferit aceste resturi în timpul cît au rămas în pămînt.

---

* Căzut în anul 1908 în regiunea rîului Podkamennaia Tunguska din Rusia, avînd o masă estimată la 5 milioane tone şi un diametru mai mare de 100 m.

(În compoziţia meteoriţilor intră Fe, Mg, Ni, Si, în zona exploziei adîncimea pătrunderii resturilor nu este mai mare de 0,3 metri, iar solul are caracter acid).

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Compoziţia meteoritului se poate prezenta cel mai probabil ca aliaj Fe-Ni şi Mg_2Si. Toate elementele, cu excepţia Si, participă în mediu acid la reacţiile:

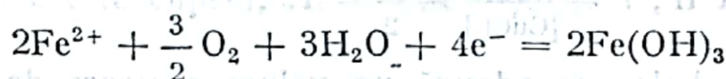


$$Mg + 2H^+ = Mg^{2+} + H_2\,; \qquad Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2$$

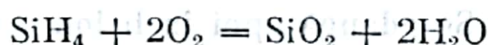


$$Ni + 2H^+ = Ni^{2+} + H_2\,; \qquad Mg_2Si + 4H^+ = 2Mg^{2+} + SiH_4$$

Procesele secundare în atmosferă de oxigen sînt:



$$2Fe^{2+} + \frac{3}{2}O_2 + 3H_2O + 4e^- = 2Fe(OH)_3$$



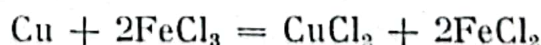
$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

Dacă aciditatea solului nu este prea mare, urmează să se prevadă procesele secundare de formare a bicarbonaţilor de magneziu, fier, nichel.

13. Într-o soluţie de $FeCl_3$ s-a dizolvat o sferă de cupru şi s-a observat că în momentul cînd diametrul sferei s-a micşorat de 2 ori a reacţionat jumătate din $FeCl_3$ conţinută în soluţie. Calculaţi de cîte ori concentraţia molară a $FeCl_3$ nereacţionată va fi mai mare decît concentraţia molară a $CuCl_2$ formată, în momentul cînd se solubilizează toată sfera (schimbarea de volum a soluţiei se neglijează).

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Notaţii: V — volumul soluţiei de $FeCl_3$; n — numărul de moli de $FeCl_3$ din soluţia iniţială; d — diametrul iniţial al bilei sferice de cupru; ρ — densitatea cuprului. Bila are iniţial volumul $\frac{\pi d^3}{6}$ $\left(\text{masa este } \frac{\pi d^3}{6}\rho\right)$ şi conţine $N = \frac{\pi d^3}{6}\cdot\rho\cdot\frac{1}{64}$ at-g de Cu. Bila de diametru $d' = d/2$ are volumul $\frac{\pi(d')^3}{6} = \frac{\pi d^3}{48}$, masa de $\frac{\pi d^3}{48}\rho$ grame şi conţine $N' = \frac{d^3}{48}\cdot\rho\cdot\frac{1}{64}$ at-g de Cu. În reacţia:



$$Cu + 2FeCl_3 = CuCl_2 + 2FeCl_2$$

se consumă întîi : $N - N' = \frac{\pi d^3}{6 \cdot 64} \cdot \rho - \frac{\pi d^3}{48 \cdot 64} \cdot \rho = \frac{7}{8} \cdot \frac{\pi d^3}{6 \cdot 64} \cdot \rho = \frac{7}{8} N$ at-g Cu şi $2 \cdot \frac{7}{8} N$ moli $FeCl_3$. Conform enunţului, la dizolvarea unei jumătăţi de bilă, va exista egalitatea : $2 \cdot \frac{7}{8} N = \frac{n}{2}$.

La dizolvarea totală a bilei (N at-g Cu) se formează N moli $CuCl_2$, şi se consumă $2N$ moli $FeCl_3$ $\left(\frac{4}{7} n\right)$. Rămîn deci neconsumaţi $n - \frac{4}{7} n = \frac{3}{7} n$ moli $FeCl_3$. În soluţia finală concentraţiile molare sînt :

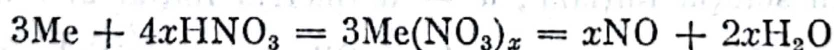
$$[FeCl_3] = \frac{3}{7} \cdot n \cdot \frac{1000}{V}; \quad [CuCl_2] = \frac{2}{7} \cdot n \cdot \frac{1000}{V}$$

Raportul lor va fi ; $r = \frac{[FeCl_3]}{[CuCl_2]} = \frac{3}{2} = 1{,}5$.

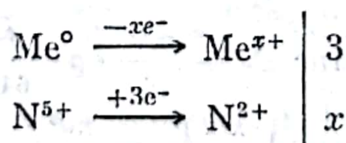
14. Într-un balon se adaugă un volum oarecare de acid A şi se cîntăreşte cu precizie. Se adaugă apoi în balon o cantitate oarecare de metal Me. După dizolvarea completă a metalului şi încetarea degajării de gaz, se constată că masa balonului nu s-a modificat. Să se identifice acidul A şi metalul Me. Să se dea toate explicaţiile necesare.

R. Deoarece masa balonului nu se modifică după reacţie, rezultă că masa gazului care se degajă este egală cu masa metalului care s-a introdus. Niciunul din metalele electropozitive nu eliberează însă la tratarea cu acid o cantitate egală de hidrogen (s-ar obţine $E_{Me} = 1$, evident imposibil). Este vorba deci de un acid oxigenat tare, oxidant (de exemplu HNO_3, H_2SO_4 etc.) care eliberează la tratarea cu unele metale oxizi gazoşi (NO, NO_2, SO_2). Fie M masa atomică a metalului şi x valenţa lui.

1) $A = HNO_3$. Reacţia generală este :



$$3Me + 4xHNO_3 = 3Me(NO_3)_x = xNO + 2xH_2O$$

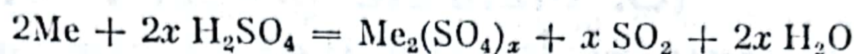


$$Me^\circ \xrightarrow{-xe^-} Me^{x+} \quad | \; 3$$
$$N^{5+} \xrightarrow{+3e^-} N^{2+} \quad | \; x$$

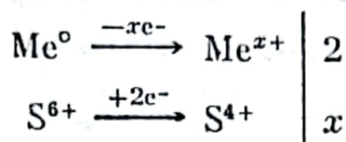
$$3M = 30 \cdot x, \; M = 10 \cdot x, \; E_{Me} = 10 \text{ (imposibil)}$$

Imposibilitate ar rezulta şi dacă din reacţie se degajă NO_2 : $M = 46x$.

2) $A = H_2SO_4$. Se degajă SO_2 după ecuația:



$$2Me + 2x\,H_2SO_4 = Me_2(SO_4)_x + x\,SO_2 + 2x\,H_2O$$



$$\begin{array}{l|l} Me^{0} \xrightarrow{-xe^-} Me^{x+} & 2 \\ S^{6+} \xrightarrow{+2e^-} S^{4+} & x \end{array}$$

$$2M = 64x\,;\; M = 32x$$

$-x = 1$, $M = 32$, Me = S, care nu este metal și nu reacționează după ecuația 2;
$-x = 2$; $M = 64$, Me = Cu
$-x = 3$, $M = 96$, Me = Mo. Combinațiile Mo (III) sînt însă instabile, iar la tratarea Mo cu H_2SO_4 se obține MoO_3.
Deci metalul Me este cuprul, iar A este H_2SO_4.

15. Metalele grupei I principală (metalele alcaline) şi compuşii lor

1. La temperaturi ridicate densitatea faţă de aer a vaporilor de litiu este $d = 0{,}31$. În ce proporţie sînt vaporii litiului asociaţi bimolecular ? Generalizare.

R. Fie G masa moleculară a substanţei neasociate, d — densitatea vaporilor faţă de un gaz cu masă moleculară μ şi $x\%$ — procentul de molecule n — asociate din vaporii substanţei.



$$nA \rightleftharpoons (A)_n$$

Amestecul în echilibru este format din $(100 - x)$ moli A şi x moli A_n. Rezultă :

$$\overline{M} = \frac{(100 - x)G + xnG}{100} = \mu d, \text{ de unde } x = \frac{(\mu d - G)}{G(n-1)} \cdot 100$$

Pentru Li se obţine $(n = 2,\ G = 7,\ d = 0{,}31,\ \mu = 28{,}9) : x = 28\%$.

2. Precizaţi din ce combinaţii ar putea fi alcătuită crusta cu care se acoperă o bucată de litiu dacă este lăsată în contact cu aerul.

R. Li reacţionează cu oxigenul şi azotul din aer formînd Li_2O $(+Li_2O_2)$ şi respectiv Li_3N, iar în prezenţa umidităţii din aer formează LiOH. LiOH ar putea reacţiona cu urmele de CO_2 din aer şi să dea Li_2CO_3 $(+LiHCO_3)$. Crusta poate fi formată deci din: Li_2O, Li_3N, LiOH (Li_2CO_3, $LiHCO_3$).

3. Se tratează cu sodiu metalic m grame soluţie $c\%$ de HCl, pînă la încetarea degajării de gaz. Se cere : a) volumul total al gazelor ce se degajă (c.n.) ; b) cantitatea de Na consumată ; c) compoziţia amestecului solid rezultat în urma interacţiunii.

(Se neglijează evaporarea apei datorită căldurii degajate din reacţie).

R. Sodiul reacţionează atît cu HCl cît şi cu H_2O.

a) $V_{H_2} = \dfrac{11{,}2 \cdot m}{3{,}650 \cdot 18}(3{,}650 - 18{,}5c)$ l; b) $m_{Na} = \dfrac{23m}{3\,650 \cdot 18}(3\,650 - 18{,}5c)$ g.

c) $NaOH\ \% = \dfrac{40}{18} \cdot \dfrac{100 - c}{222{,}2 - 0{,}678c} \cdot 100$; $NaCl\ \% = \dfrac{58{,}5}{36{,}5} \cdot \dfrac{c \cdot 100}{222{,}2 - 0{,}619c}$.

4. La încălzirea puternică a m grame $NaNO_3$ pur se obține o scădere a masei cu Δm grame. Să se determine compoziția amestecului solid obținut după încălzire. Care este maximul lui Δm?

R. *Reacția :* $NaNO_3 \rightleftharpoons NaNO_2 + \frac{1}{2} O_2 \uparrow$

Inițial (moli) : $n = \frac{m}{85}$ 0 0

Final (moli) : $n-p$ p $\frac{p}{2}$

Δm reprezintă masa de oxigen degajată din reacția de descompunere incompletă. Deci : $32 \cdot \frac{p}{2} = \Delta m$, $p = \frac{\Delta m}{16}$. Amestecul de săruri rezultat $(NaNO_2 + NaNO_3)$ cîntărește $(m - \Delta m)$ grame și conține:

$$NaNO_2\ \% = \frac{69p}{m - \Delta m} \cdot 100 = \frac{6900}{16} \cdot \frac{\Delta m}{m - \Delta m}$$

$$NaNO_3\ \% = \frac{85(n-p)}{m - \Delta m} \cdot 100 = \frac{\left(m - \frac{85}{16} \cdot \Delta m\right)}{m - \Delta m} \cdot 100.$$

Maximul lui Δm se obține atunci cînd întreaga cantitate de $NaNO_3$ se descompune : max $(\Delta m) = \frac{16 \cdot m}{85}$.

5. 2,82 g amestec solid de Na_2CO_3 și NaCl se dizolvă în apă distilată, obținîndu-se 200 cm^3 de soluție. Pentru titrarea a 25 cm^3 din această soluție se consumă 21 cm^3 soluție 0,105N de HCl. Calculați conținutul de NaCl din amestecul solid inițial (exprimat în procente) și din soluție obținută după titrare (exprimat în g/l).

R. P. Ungară 1975

R. Amestecul inițial conține x moli Na_2CO_3 și y moli NaCl :

$$106x + 58{,}5y = 2{,}82 \qquad (1)$$

În 25 cm^3 soluție sînt $\frac{x}{10}$ moli Na_2CO_3 și $\frac{y}{10}$ moli NaCl. Cu cei $21 \cdot 0{,}105 \cdot 10^{-3}$ vali de HCl reacționează numai Na_2CO_3:



$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$$

Rezultă :

$$\frac{x}{10} = \frac{21 \cdot 0{,}105 \cdot 10^{-3}}{2} \qquad (2)$$

$$x = 1{,}1025 \cdot 10^{-3}\ ;\ y = 28{,}2282 \cdot 10^{-3}$$

$$NaCl\% = \frac{58{,}5y}{2{,}82} \cdot 100 = 58{,}55.$$

Soluţia finală conţine $\frac{y}{10} + 2 \cdot \frac{x}{10} = 5{,}02782 \cdot 10^{-3}$ moli NaCl.

Neglijînd variaţia de volum la titrare şi variaţia de volum ca urmare a degajării de CO_2, rezultă că soluţia obţinută după titrare are un volum de $25 + 21 = 46$ cm³. La 1 l soluţie vor reveni :

$$\frac{58{,}5 \cdot 5{,}02782 \cdot 10^{-3}}{46 \cdot 10^{-3}} = 6{,}394 \text{ g NaCl/l.}$$

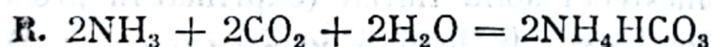
6. Calculaţi cantitatea maximă de Na_2SO_4 care se poate dizolva la 32,4°C în 5 kg soluţie Na_2SO_4 saturată la 0°C, dacă solubilitatea substanţei la 0°C este 5 grame la 100 g de apă, iar la 32,4°C de 55 g la 100 g apă.

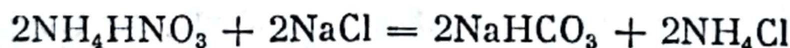
Olimpiadă 1973

R. Se foloseşte rezultatul problemei 3.1.2.2.—8 ($G = 5\,000$ g, $s_1 = 5$, $t_1 = 0$°C, $s_2 = 55$, $t_2 = 32{,}4$°C). Se mai pot dizolva încă :

$$X = G\frac{s_2 - s_1}{100 + s_1} = 2\,380{,}952 \text{ g de } Na_2SO_4.$$

7. La prepararea sodei prin procedeul amoniacal se porneşte de la un volum V_0 de $CO_2 \cdot CO_2$ obţinut într-una din fazele procesului, după amestecarea cu un nou volum V_0, se reintroduce în procesul de fabricaţie. Volumul de CO_2 care se recuperează se mai amestecă cu un volum V_0 şi se reintroduce în proces, ş.a.m.d. Care este volumul V_n care se introduce în proces în al n-lea ciclu ? Care este valoarea maximă posibilă pentru V_n ? Se cunoaşte randamentul global η al fiecărui ciclu.

R. 
$2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O = 2NH_4HCO_3$


$2NH_4HNO_3 + 2NaCl = 2NaHCO_3 + 2NH_4Cl$


$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$

Se observă că din 2 volume de CO_2 intrate în reacţie se regenerează numai un volum. După primul ciclu se vor regenera $V_1' = \frac{V_0\eta}{2}$ volume ; în al doilea ciclu se vor introduce $V_2 = V_1' + V_0 = V_0\left(1 + \frac{\eta}{2}\right)$ volume şi vor ieşi $V_2' = \frac{V_0}{2}\left(1 + \frac{\eta}{2}\right)$ vol. CO_2. În al 3-lea ciclu se introduc $V_3 = V_2' + V_0 = V_0\left(1 + \frac{\eta}{2} + \frac{\eta}{4}\right)$ volume etc. V_n se calculează prin inducţie completă, conform următoarei scheme :

— ciclul 1, $V_1 = V_0$

— ciclul 2, $V_2 = V_0\left(1 + \frac{\eta}{2}\right)$

— ciclul 3, $V_3 = V_0\left(1 + \frac{\eta}{2} + \frac{\eta^2}{4}\right)$

$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$

— ciclul n, $V_n = V_0\left(1 + \frac{\eta}{2} + \frac{\eta^2}{2^2} + \ldots + \frac{\eta^{n-1}}{2^{n-1}}\right)$

Ultima paranteză conţine o progresie geometrică cu raţia $q = \frac{\eta}{2}$ a cărei sumă este $S_m = \frac{1 - q^m}{1 - q}$, m fiind numărul termenilor. Deci:

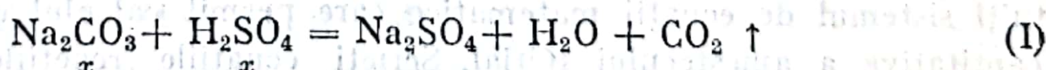
$V_n = V_0 \cdot \frac{1 - \left(\frac{\eta}{2}\right)^n}{1 - \frac{\eta}{2}}$. Şirul cu termenul general V_n fiind crescător $\left(\frac{V_n}{V_{n-1}} = \frac{1 - \left(\frac{\eta}{2}\right)^n}{1 - \left(\frac{\eta}{2}\right)^{n-1}} > 1,\ \eta < 1\right)$, rezultă că V_n va fi maxim cînd $n \to \infty$.

$$\max V_n = \lim_{n\to\infty} V_0 \frac{1 - \left(\frac{\eta}{2}\right)^n}{1 - \frac{\eta}{2}} = \frac{2V_0}{2 - \eta} \left(\text{deoarece } \lim_{n\to\infty}\left(\frac{\eta}{2}\right)^n = 0, \text{ pentru } \eta < 1\right).$$

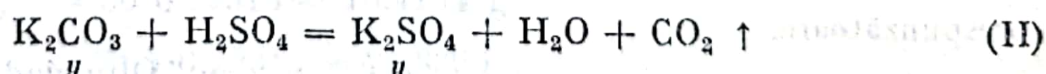
8. Un amestec de Na_2CO_3 şi K_2CO_3 a fost tratat cu o cantitate stoichiometrică de H_2SO_4. Soluţia obţinută a fost trecută printr-o coloană cu cationit (ce conţine ioni H^+ mobili.) şi apoi printr-o coloană cu anionit (ce conţine ioni HO^- mobili). Calculaţi compoziţia amestecului iniţial, cunoscînd că masa coloanei cu cationit creşte cu 12,0 g iar cea a coloanei cu anionit cu 12,4 g.

U.R.S.S. 1979

R. Amestecul de carbonaţi conţine x moli Na_2CO_3 şi y moli K_2CO_3.

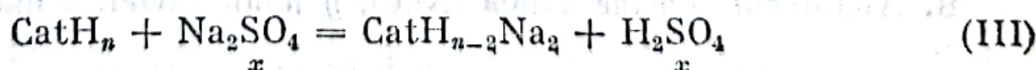


$$\underset{x}{Na_2CO_3} + \underset{x}{H_2SO_4} = Na_2SO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow \qquad \text{(I)}$$



$$\underset{y}{K_2CO_3} + H_2SO_4 = \underset{y}{K_2SO_4} + H_2O + CO_2 \uparrow \qquad \text{(II)}$$

La trecerea prin coloana cu cationit $CatH_n$ are loc procesul:

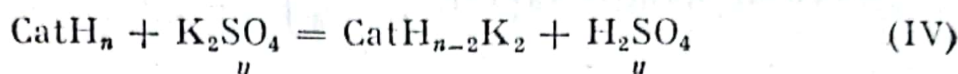


$$CatH_n + \underset{x}{Na_2SO_4} = CatH_{n-2}Na_2 + \underset{x}{H_2SO_4} \qquad \text{(III)}$$

Pentru fiecare mol de Na_2SO_4, masa coloanei de cationit variază cu:

$$\Delta m = M_{CatH_{n-2}Na_2} - M_{CatH_n} = M_{CatH_n} - 2 + 46 - M_{CatH_n} = 44 \text{ g}.$$

Analog:



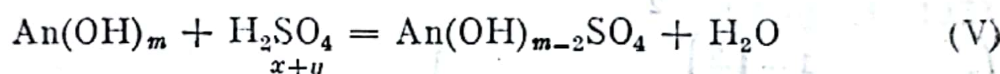
$$CatH_n + \underset{y}{K_2SO_4} = CatH_{n-2}K_2 + \underset{y}{H_2SO_4} \qquad (IV)$$

$$\Delta m' = M_{CatH_n} - 2 + 78 - M_{CatH_n} = 76 \text{ g/mol } K_2SO_4$$

Creşterea totală de masă a cationitului este deci de:

$$44x + 76y = 12 \text{ grame} \qquad (1)$$

În procesele (III) şi (IV) se formează $(x + y)$ moli de H_2SO_4 care se trec peste coloana cu anionit $An(OH)_m$:



$$An(OH)_m + \underset{x+y}{H_2SO_4} = An(OH)_{m-2}SO_4 + H_2O \qquad (V)$$

$$\Delta m'' = M_{An(OH)_m} - 34 + 96 - M_{An(OH)_m} = 62 \text{ g/mol } H_2SO_4.$$

Creşterea masei anionitului este deci:

$$62(x + y) = 12{,}4 \text{ g} \qquad (2)$$

Din (1) şi (2) se obţine: $x = 0{,}1$; $y = 0{,}1$. Amestecul iniţial conţine:

$$Na_2CO_3\,\% = \frac{106x}{106x + 138y} \cdot 100 = 43{,}44;$$

$$K_2SO_4\,\% = \frac{138y}{106x + 138y} \cdot 100 = 56{,}55.$$

9. O cantitate de 0,8 g amestec de NaCl, NaOH şi Na_2SO_4 anhidru s-a dizolvat în 49 cm^3 de apă. La soluţia obţinută s-au adăugat 250 g soluţie 1,7% de $AgNO_3$. Precipitatul depus s-a filtrat, masa lui după uscare fiind egală cu 1,88 g. La filtrat s-au adăugat 100 cm^3 soluţie 10% de $BaCl_2$ ($\rho = 1{,}12$ g/cm^3), formîndu-se 1,95 g precipitat. Alcătuiţi sistemul de ecuaţii matematice care permit calculul compoziţiei cantitative a amestecului iniţial. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice corespunzătoare.

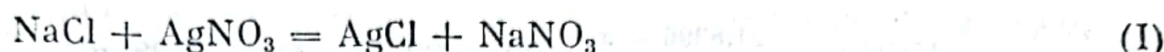
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Amestecul conţine x moli NaCl, y moli NaOH, z moli Na_2SO_4:

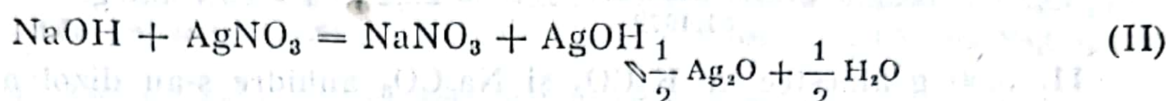
$$58{,}5x + 40y + 142z = 0{,}8 \qquad (1)$$

$$\left(\text{evident, } x < \frac{0{,}8}{58{,}5} = 13{,}67 \cdot 10^{-3},\quad y < \frac{0{,}8}{40} = 0{,}02,\quad z < \frac{0{,}8}{142} = 5{,}73 \cdot 10^{-3}\right).$$

La adăugarea a $250 \cdot \frac{1,57}{100} = 4,25$ g $AgNO_3$* (0,025 moli) au loc reacţiile:



$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3 \qquad (I)$$

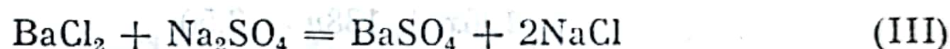


$$NaOH + AgNO_3 = NaNO_3 + AgOH \searrow \frac{1}{2} Ag_2O + \frac{1}{2} H_2O \qquad (II)$$

cu formarea a x moli AgCl şi $\frac{y}{2}$ moli Ag_2O:

$$143,5x + 232 \cdot \frac{y}{2} = 1,88 \qquad (2)$$

Prin adăugarea a $100 \cdot 1,12 \frac{10}{100} = 11,2$ g $BaCl_2$ ($47,96 \cdot 10^{-3}$ moli) la filtratul ce conţine Na_2SO_4 şi excesul de $AgNO_3$, se formează un precipitat compus din $BaSO_4$ şi AgCl.



$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl \qquad (III)$$



$$Ag^+ + Cl^- = AgCl \qquad (IV)$$

Excesul de $AgNO_3$ este de $0,025 - (x + y)$ moli. Se poate observa de asemenea că $BaCl_2$ este în exces faţă de Na_2SO_4.

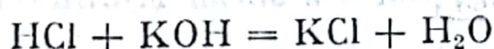
$$143,5(0,025 - x - y) + 233z = 1,95 \qquad (3)$$

Sistemul căutat este format din ecuaţiile (1), (2), (3).

10. La 44,45 cm³ soluţie 21,9% de HCl ($\rho = 1,1$ g/cm³) s-a adăugat la rece, cu atenţie, soluţie 50,4% de KOH pînă la neutralizare totală. Soluţia s-a răcit apoi la 0°C. Ce cantitate de sare rezultă astfel, dacă soluţia saturată la 0°C conţine 22,2% sare?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. $m_{HCl} = 44,45 \cdot 1,1 \cdot \frac{21,9}{100} = 10,7$ g (0,29315 moli)



$$HCl + KOH = KCl + H_2O$$

$$m_{KOH} = 56 \cdot 0,29315 = 16,4164 \text{ g}$$

$$m_{KCl} = 74,5 \cdot 0,29315 = 21,8396 \text{ g}$$

$$m_{totală} = m_{soluţie\ HCl} + m_{soluţie\ KOH} = 45,45 \cdot 1,1 + $$

$$+ \frac{100}{50,4} \cdot 16,4164 = 81,4672 \text{ g}$$

* Se poate arăta că $AgNO_3$ este în exces, observînd că cea mai mare cantitate de $AgNO_3$ (0,02 moli) s-ar consuma dacă amestecul iniţial ar conţine numai NaOH. Chiar şi în acest caz ar fi în exces: $0,025 - 0,02 = 0,005$ moli $AgNO_3$.

Se depun la răcirea soluției x grame KCl. Soluția saturată rămasă va mai conține $(21{,}8396 - x)$ g KCl; procentual:

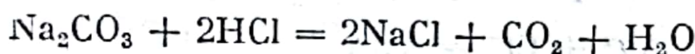
$$KCl\% = \frac{21{,}8396 - x}{81{,}4672} \cdot 100 = 22{,}2; \quad x = 3{,}7538 \text{ g.}$$

11. 3,50 g amestec de K_2CO_3 și Na_2CO_3 anhidre s-au dizolvat în 46,50 cm^3 de apă. La soluție s-a adăugat foarte încet, cu amestecare continuă și răcire, o anumită cantitate de soluție 3,65% de KCl. S-au eliberat 224 cm^3 gaz (c.n.). La adăugarea în soluția formată a unui exces de apă de var s-au depus 2 g precipitat. Cîte procente de potasă a conținut amestecul inițial? (Solubilitatea gazului în condițiile experienței este neglijabilă).

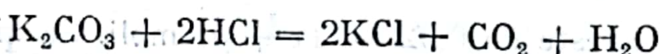
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Amestecul inițial conține x moli Na_2CO_3 și y moli K_2CO_3:

$$106x + 138y = 3{,}50 \qquad (1)$$

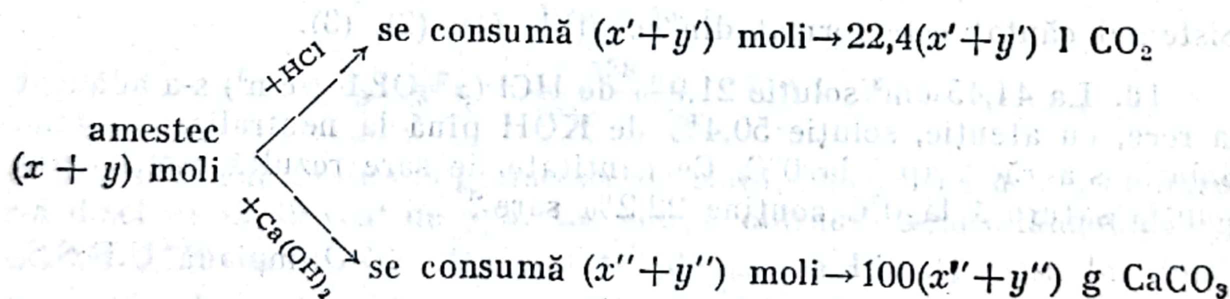


$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O$$



$$K_2CO_3 + 2HCl = 2KCl + CO_2 + H_2O$$

Cantitatea de amestec de carbonați ce nu este descompusă de HCl reacționează cu apa de var: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3$



$$x' + y' = \frac{0{,}224}{22{,}4} = 0{,}01$$

$$x'' + y'' = \frac{2}{100} = 0{,}02$$

$$x' + y' + x'' + y'' = x + y = 0{,}03 \qquad (2)$$

Din ecuațiile (1) și (2) se obține $x = 0{,}02$ și $y = 0{,}01$.

Amestecul inițial conține $K_2CO_3\% = \frac{138y}{3{,}5} \cdot 100 = 39{,}48$.

12. 26 g dintr-un hidroxid alcalin impur se dizolvă în apă și după răcire se diluează la 1 000 cm^3. 50 cm^3 din această soluție se titrează cu 20 cm^3 soluție de H_2SO_4. a) Ce normalitate are soluția de acid sul-

furic, dacă pentru stabilirea concentrației sale s-a folosit ca etalon Na_2CO_3 pur și s-au obținut următoarele date:

1 — 18,70 cm³ soluție H_2SO_4 . . . . pentru 105,95 mg Na_2CO_3
2 — 23,35 cm³ soluție H_2SO_4 . . . . pentru 132,48 mg Na_2CO_3;
3 — 28,05 cm³ soluție H_2SO_4 . . . . pentru 158,97 mg Na_2CO_3.

b) Despre ce hidroxid este vorba și care este puritatea sa?

R. D. Germană 1976

R. a) Soluția de acid trebuie să conțină același număr de echivalenți-gram cu cel din cantitățile de Na_2CO_3 $\left(E_{Na_2CO_3} = \frac{106}{2} = 53\right)$;

1 — în 18,70 cm³ soluție de H_2SO_4 sînt deci:

$$\frac{105,95}{53} \cdot 10^{-3} = 1,999 \cdot 10^{-3} \text{ vali};$$

$$c_N = 1,999 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1\,000}{18,70} = 0,1068$$

2 — în 23,35 cm³ soluție de H_2SO_4 sînt

$$\frac{132,48}{53} \cdot 10^{-3} = 2,499 \cdot 10^{-3} \text{ vali}$$

$$c_N = 2,499 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1\,000}{23,35} = 0,1070;$$

3 — în 28,05 cm³ soluție de H_2SO_4 sînt

$$\frac{158,97}{53} \cdot 10^{-3} = 2,999 \cdot 10^{-3} \text{ vali}$$

$$c_N = 2,999 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1\,000}{28,05} = 0,1069.$$

Concentrația medie a soluției de H_2SO_4 este:

$$\bar{c}_N = \frac{0,1068 + 0,1070 + 0,1069}{3} = 0,1069.$$

b) În 2,6 g hidroxid impur sînt x g MeOH pur ($x < 2,6$). În 50 cm³ soluție de hidroxid sînt $\frac{20}{1000} \cdot c_N = 2,168 \cdot 10^{-3}$ vali MeOH (se consideră că impuritățile nu reacționează cu H_2SO_4). În 1 000 cm³ soluție inițială vor fi deci:

$$x = \frac{1\,000}{50} \cdot (A + 17) \cdot 2,138 \cdot 10^{-3} =$$

$$= 42,76 \cdot 10^{-3}(A + 17) < 2,6 \text{ g hidroxid} \qquad (1)$$

Rezultă:

$$A < 43{,}80 \qquad (1)$$

Relația (1) este verificată în următoarele cazuri:

— Me = K, MeOH = KOH; $A = 39$. Puritatea KOH este:

$$KOH\% = \frac{42{,}76 \cdot 10^{-3}(39 + 17)}{2{,}6} \cdot 100 = 92{,}09$$

— Me = Na, $A = 23$, $NaOH\% = \frac{42{,}76 \cdot 10^{-3} \cdot 40}{2{,}6} \cdot 100 = 65{,}78$

— Me = Li, $A = 7$, $LiOH\% = \frac{42{,}76 \cdot 10^{-3} \cdot 24}{2{,}6} \cdot 100 = 39{,}47$

Luînd în considerare o puritate rezonabilă (mai mare de 85%) a reactivului, putem alege MeOH = KOH.

13. Cantități egale de cesiu și alt metal alcalin formează prin ardere în oxigen un amestec de oxizi care conține $q = 30{,}78\%$ oxigen. Să se identifice metalul alcalin necunoscut.

R. La arderea în O_2 a metalelor alcaline se obțin compușii următori: Li_2O, Na_2O_2, KO_2, RbO_2 și CsO_2. Fie Me_xO_y ($x, y \in N$) formula oxidului metalului necunoscut, de masă atomică A. În 100 g amestec de metale sînt 50 g Cs $\left(n_1 = \frac{50}{165} = 0{,}303 \text{ at-g}\right)$ și 50 g Me $\left(n_2 = \frac{50}{A} \text{ at-g}\right)$.

Prin ardere în O_2 se formează un amestec de n_1 moli CsO_2 și $n_2 \cdot \frac{1}{x}$ moli Me_xO_y, ce conțin: $16\left(2n_1 + \frac{n_2 y}{x}\right)$ g oxigen.

Masa amestecului este deci: $197n_1 + (Ax + 16y)\frac{n_2}{x}$ grame

$$O\% = \frac{16\left(2n_1 + n_2\frac{y}{x}\right)}{197 \cdot 0{,}303 + (Ax + 16y)\,n_2} \cdot 100, \text{ de unde } A = 23\frac{y}{x},$$

— $y = 1$, $x = 2$ (Li_2O), $A = 11{,}5$, imposibil;

— $y = 2$, $x = 1$ (KO_2, RbO_2), $A = 46$, imposibil;

— $y = 2$, $x = 2$ (Na_2O_2), $A = 23$, Me = Na.

Amestecul a fost format din cesiu și sodiu.

14. 4,6 g din aliajul rubidiului și al unui alt metal alcalin, degajă din reacția cu apa 22,4 l H_2 (0°C și 1 atm). Care metal alcalin formează al doilea element al aliajului și care este compoziția aliajului în procente masice ?

Olimpiada Internațională de Chimie 1970

R. Fie A — masa atomică a metalului alcalin necunoscut, q — compoziția aliajului în metal necunoscut.

$$q \in (0,\ 1),\ A > 0 \qquad (1)$$

În aliaj sînt 4,6 q grame metal necunoscut și 4,6(1 — q) g Rb. Hidrogenul obținut prin reacția cu apa se determină din legea echivalenților (metalele alcaline fiind monovalente, $E = A$) :

$$\frac{A}{11,2} = \frac{4,6q}{V_1}; \quad \frac{85,5}{11,2} = \frac{4,6(1-q)}{V_2}$$

$$V_{H_2} = V_1 + V_2 = 11,2\left[\frac{4,6q}{A} + \frac{4,6(1-q)}{85,5}\right] = 2,24\ \text{l} \qquad (2)$$

Din (2) rezultă :

$$q = \frac{62,5 \cdot A}{23(85,5 - A)} \qquad (3)$$

Ținînd seama și de (1) :

$$0 < \frac{62,5 \cdot A}{23(85,4 - A)} < 1$$

se obțin inegalitățile următoare :

$$\frac{62,5 \cdot A}{23(85,5 - A)} > 0 \qquad (4)$$

$$\frac{85,5}{23} \cdot \frac{(A - 23)}{(85,5 - A)} < 0 \qquad (5)$$

Problema revine deci în a determina intervalul de variația a lui A astfel încît să fie respectate simultan (4) și (5) :

A	0	+	+	85,5	+	+	+	∞
$85,5 - A$		+	+	0	—	—	—	
$\frac{62,5 \cdot A}{23(85,5 - A)}$		+	+		—	—	—	

$$A \in (0,\ 85,5) \qquad (6)$$

A	0	+	+	23	+	85,5	+	+	∞
$A - 23$		−	−	0	+	+	+	+	
$85{,}5 - A$		+	+	+	+	0	−	−	
$\frac{85{,}5}{23} \cdot \frac{A - 23}{85{,}5 - A}$		−	−	0 +	+		−	−	

$$A \in (0,\ 23) \cup (85{,}5\ ,\ \infty) \qquad (7)$$

Intervalul comun din (6) și (7) este (0 , 23) ; deci $A \in (0\ ,\ 23)$. Cum intervalul este deschis la dreapta, rezultă că metalul necunoscut nu poate fi decît Li ($A = 7$). Din (3) se obține $q = 0{,}2423$. Aliajul este format din 24,23% Li și 75,77% Rb.

16. Metalele grupei a II-a principală și compușii lor

1. Din interacțiunea a 1,02 g aliaj de metale cu un exces de HCl diluat s-au degajat 2,24 l gaz (c.n.). Ce metal poate fi componentul principal al acestui aliaj? Calculați ce valoare (în procente) are în compoziția aliajului componentul principal.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Se consideră aliajul format din n componente, Me_1, Me_2, ..., Me_n dintre care numai p ($p < n$) se dizolvă în HCl diluat. Compoziția aliajului este c_1, c_2, ..., c_n ($\sum_{i=1}^{n} c_i = 1$). Deci în $m = 1{,}02$ g aliaj sînt mc_1 grame metal Me_1, mc_2 grame Me_2, ..., mc_p grame Me_p, ..., mc_n grame Me_n. Se calculează cu ajutorul legii echivalenților volumul de H_2 care se degajă la dizolvarea în HCl a celor p metale ($E_{H_2} = 1$ g $\leftrightarrow$ 11,2 l).

$$\frac{E_1}{11{,}2} = \frac{mc_1}{V_1}; \qquad V_1 = 11{,}2m\frac{c_1}{E_1}$$

$$\frac{E_2}{11{,}2} = \frac{mc_2}{V_2}; \qquad V_2 = 11{,}2m\frac{c_2}{E_2}$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$\frac{E_p}{11{,}2} = \frac{mc_p}{V_p}; \qquad V_p = 11{,}2m\frac{c_p}{E_p}$$

$$V_1 + V_2 + \ldots + V_p = \sum_{i=1}^{p} V_i = 11{,}2m \sum_{i=1}^{p} \frac{c_i}{E_i} = 2{,}24 \text{ l}$$

De unde:

$$\sum_{i=1}^{p} \frac{c_i}{E_i} = \frac{1}{5{,}1} \qquad (2)$$

$$\frac{c_1}{E_1} + \sum_{i=2}^{p} \frac{c_i}{E_i} = \frac{1}{5{,}1} \qquad (3)$$

Din relația (3) se obține:

$$c_1 = \frac{1 - 5{,}1 \sum_{i=2}^{p} \frac{c_i}{E_i}}{5{,}1} \cdot E_1 \tag{4}$$

Însă aveam evident

$$c_1 \in [0,1) \tag{5}$$

de unde

$$0 < \frac{1 - 5{,}1 \sum_{i=2}^{p} \frac{c_i}{E_i}}{5{,}1} \cdot E_1 < 1 \tag{6}$$

Me_1 fiind componentul principal al aliajului, concentrația sa este mult mai mare decît a celorlalte metale:

$$c_1 \gg c_i, \ (i \geqslant 2) \tag{7}$$

și în relația (6) se poate neglija valoarea sumei $\sum_{i=2}^{p} \frac{c_i}{E_i}$:

$$0 < \frac{E_1}{5{,}1} < 1$$

de unde:

$$0 < E_1 < 5{,}1 \tag{8}$$

Singurul metal al cărui echivalent verifică dubla inegalitate (8) este beriliul ($E_{Be} = 4{,}5$). c_1 se obține din (4): $c_1 = \frac{4{,}5}{5{,}1} = 0{,}8823$. Aliajul conține maximum 88,23% Be.

2. Să se determine substanțele notate A, B și C din seria de reacții următoare:



$$Mg + A \rightarrow B + H_2 \tag{I}$$

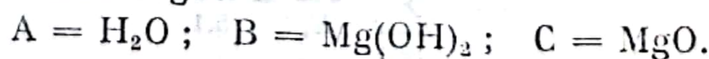


$$Mg + A \rightarrow C + H_2 \tag{II}$$



$$B \rightarrow A + C \tag{III}$$

R. Magneziul degajă H_2 la tratarea cu acizi sau apă. Dacă A ar fi acid, ar trebui să fie polibazic, dînd la tratare cu magneziu săruri B și C (monoacide, neutre etc.), iar la încălzirea sării de magneziu să regenereze acidul A. Nu se cunoaște însă un astfel de caz. Înseamnă că A este apa. Într-adevăr, magneziul descompune apa în două moduri: la rece, foarte încet, cu formarea unei cruste de $Mg(OH)_2$ și la cald (100°C) cînd se formează MgO.



$$A = H_2O; \quad B = Mg(OH)_2; \quad C = MgO.$$

3. O panglică de magneziu s-a ars în aer și cenușa a fost dizolvată în 60 cm³ soluție 1 *M* de HCl. Pentru neutralizarea acestei soluții s-au consumat 12 cm³ soluție 1 *M* de NaOH. După ce s-a adăugat baza în exces, soluția a fost fiartă, iar gazul degajat a fost trecut într-un balon

ce conţine 10 cm³ soluţie 1 *M* de HCl. Pentru neutralizarea soluţiei din balon s-au consumat 6 cm³ soluţie 1 *M* de NaOH. Se cere cantitatea de magneziu arsă şi compoziţia procentuală masică a cenuşii.

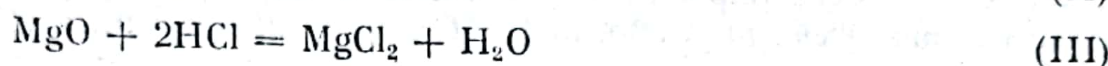
U.R.S.S. 1972



R. $Mg + \frac{1}{2} O_2 = MgO$ (I)



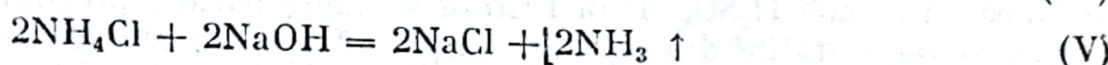
$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$ (II)



$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$ (III)



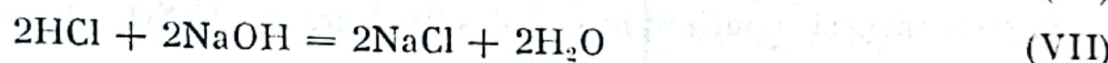
$Mg_3N_2 + 8HCl = 3MgCl_2 + 2NH_4Cl$ (IV)



$2NH_4Cl + 2NaOH = 2NaCl + 2NH_3 \uparrow$ (V)



$2NH_3 + 2HCl = 2NH_4Cl$ (VI)



$2HCl + 2NaOH = 2NaCl + 2H_2O$ (VII)

Cenuşa conţine x moli MgO şi y moli Mg_3N_2. O parte din HCl reacţionează după (III) iar excesul este neutralizat de bază ($12 \cdot 10^{-3}$ moli NaOH). Deci pentru dizolvarea cenuşii s-au folosit, conform reacţiilor (III) şi (IV) :

$$2x + 8y = (60 - 12) \cdot 10^{-3} = 48 \cdot 10^{-3} \text{ moli HCl} \qquad (1)$$

Amoniacul din NH_4Cl obţinut în (IV) şi degajat prin (V) reacţionează cu HCl ($10 \cdot 10^{-3}$ moli), iar excesul de acid este neutralizat cu NaOH ($6 \cdot 10^{-3}$ moli) :

$$2y = (10 - 6) \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} \qquad (2)$$

$x = 16 \cdot 10^{-3}$; $y = 2 \cdot 10^{-3}$. Compoziţia cenuşii este :

$$MgO\% = \frac{40x}{40x + 60y} 100 = 76,19 \text{ ; } Mg_3N_2\% = 23,80.$$

S-au ars : $x + 3y = (16 + 6) \cdot 10^{-3} = 22 \cdot 10^{-3}$ at-g Mg (0,528 g).

4. 8 grame dintr-un amestec solid de NaOH şi CaO sînt neutralizate complet cu 120 cm³ soluţie 10% de H_2SO_4 ($\rho = 1,07$ g/cm³). Care este compoziţia procentuală a amestecului iniţial?

R. P. Ungară 1970

R. NaOH% = 28 ; CaO% = 72.

5. Se dizolvă 30 g $CaCl_2$ în 180 g apă. Cîtă apă trebuie evaporată din sistem pentru a obţine o soluţie saturată la 0°C, cu concentraţia 37,5% ?

R. Prin eliminarea a x grame apă din $180 + 30 = 210$ g soluție inițială se obțin $(210 - x)$ g soluție saturată, ce conține:

$$CaCl_2\% = \frac{30}{210 - x} \cdot 100 = 37,5\,; \quad x = 130.$$

6. m grame calcar se dizolvă în m' grame soluție $c_1\%$ de H_2SO_4 în exces. După încetarea degajării de gaz, soluția se filtrează și se constată că filtratul conține $c_2\%$ H_2SO_4. Să se determine puritatea calcarului (se consideră impuritățile din calcar insolubile în apă și H_2SO_4). Aplicație numerică: $m = 500$, $m' = 100$, $c_1 = 49$, $c_2 = 19,94$.

R. În m grame calcar sînt x moli $CaCO_3$, pentru dizolvarea cărora se consumă x moli H_2SO_4. Prin filtrare se îndepărtează precipitatul de $CaSO_4$ și impuritățile din calcarul inițial. Masa filtratului este: $m' - 98x$ (H_2SO_4 consumat) $+ 18x$ (apa formată din reacție) $= (m' - 80x)$ grame, și conține $\left(m' \cdot \frac{c_1}{100} - 98x\right)$ grame H_2SO_4. Procentual:

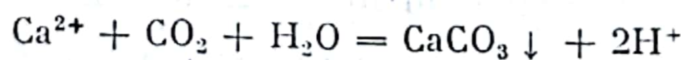
$$H_2SO_4\% = \frac{m' \cdot \frac{c_1}{100} - 98x}{m' - 80x} \cdot 100 = c_2\,; \quad x = \frac{m'(c_1 - c_2)}{100(98 - 0,80c_2)}$$

Conținutul de $CaCO_3$ al calcarului este:

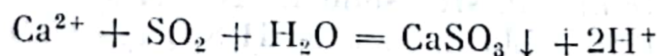
$$CaCO_3\% = \frac{100x}{m} \cdot 100 = \frac{m'(c_1 - c_2)}{m(98 - 0,8c_2)} \cdot 100 = 86.$$

7. Printr-o soluție apoasă de $CaCl_2$ se barbotează un gaz anorganic A. Se observă la început formarea unui precipitat alb, dar la continuarea îndelungată a barbotării, precipitatul se dizolvă. Descrieți cu ajutorul ecuațiilor chimice procesele care pot avea loc. Identificați gazul A știind că decolorează o soluție de permanganat de potasiu.

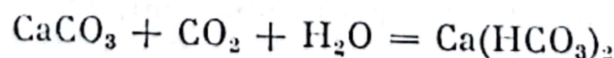
R. În condițiile expuse, poate avea loc transformarea sărurilor neutre de calciu, insolubile ($CaCO_3$ sau $CaSO_3$), în săruri acide, solubile:



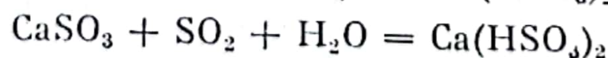
$$Ca^{2+} + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + 2H^+$$



$$Ca^{2+} + SO_2 + H_2O = CaSO_3\downarrow + 2H^+$$

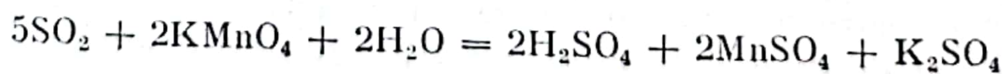


$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$



$$CaSO_3 + SO_2 + H_2O = Ca(HSO_3)_2$$

Deci gazul A poate fi CO_2 sau SO_2. Dintre acestea numai SO_2 are acțiune reducătoare față de soluția de $KMnO_4$:

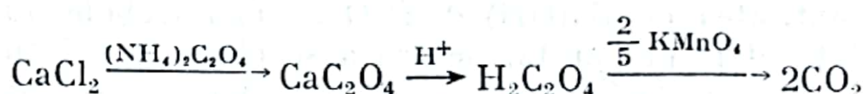


$$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$$

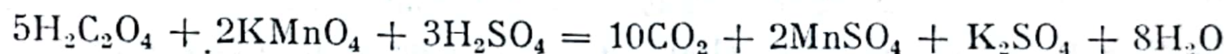
8. 10 g de soluţie saturată la 20°C de $CaCl_2$ se diluează la 500 cm³. Se precipită Ca^{2+} sub formă de oxalat $Ca(COO)_2$. Precipitatul este filtrat, spălat, şi decolorează 58,46 cm³ soluţie sulfurică 0,4 *M* de $KMnO_4$. Care este solubilitatea $CaCl_2$ în apă la 20°C ?

R. P. Ungară 1975

R. 10 g soluţie saturată conţin x grame $CaCl_2$ şi $(10 - x)$ grame apă. Solubilitatea sării este deci : $s = 100 \cdot \frac{x}{10 - x}$ grame $CaCl_2$/100 g apă. Au loc transformările :



$$CaCl_2 \xrightarrow{(NH_4)_2C_2O_4} CaC_2O_4 \xrightarrow{H^+} H_2C_2O_4 \xrightarrow{\frac{2}{5}KMnO_4} 2CO_2$$



$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\begin{array}{ll} CaCl_2\ (g) & KMnO_4\ (moli) \end{array}$$

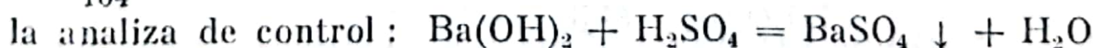
$$\begin{vmatrix} 111 & \frac{2}{5} \\ x & 38{,}46 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}4 \end{vmatrix} = 0, \quad x = 4{,}26806 \text{ g.}$$

Rezultă $s = 74{,}46$.

9. Solubilitatea $Ba(OH)_2$ anhidru la temperatura camerei este egală cu 4,0 g $Ba(OH)_2$/100 g apă. Pornind de la aceste date, în laborator s-a pregătit o soluţie apoasă saturată a acestei substanţe, utilizînd preparatul comercial uscat. La analiza de control s-a stabilit că acţiunea soluţiei de H_2SO_4 în exces asupra a 10 g soluţie preparată, conduce la depunerea a 0,29 g precipitat, şi în acelaşi timp orice impurităţi străine de soluţie lipsesc. Cum se poate explica rezultatul analizei ? Ce cantitate din preparatul iniţial trebuie adăugată încă pentru a aduce la saturare 100 g soluţie deja preparată ($A_{Ba} = 137{,}5$) ?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Se cunoaşte că solubilitatea $Ba(OH)_2$ este de 4 g la 100 g apă, adică de 4 g în 104 g soluţie saturată. În 10 g soluţie saturată sînt deci : $10 \cdot \frac{4}{104} = 0{,}3846$ g $Ba(OH)_2$. Acelaşi rezultat ar fi trebuit să se obţină la analiza de control :



$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + H_2O$$

0,28 g precipitat de $BaSO_4$ se obţin din $\frac{171{,}5}{233{,}5} \cdot 0{,}28 = 0{,}2056$ g $Ba(OH)_2$. Se observă însă neconcordanţa dintre calcul şi experienţă. Excluzînd o eventuală eroare la determinarea de control sau la preparare, putem presupune că s-a produs o diluare a soluţiei prin fixarea de apă din aer.

Presupunerea nu este corectă, deoarece în acest caz s-ar fi format neapărat și urme de carbonat (insolubil), datorită CO_2 din aer. Prin urmare, singura explicație (în lipsa impurităților) este existența apei de cristalizare: preparatul comercial este format din hidratul $Ba(OH)_2 \cdot nH_2O$, $n \in N$. La prepararea soluției s-a folosit hidratul, deci în 10 g soluție sînt 0,3836 g hidrat (0,2056 g $Ba(OH)_2$)

$$\begin{array}{ll} Ba(OH)_2 \cdot nH_2O \ (g) & Ba(OH)_2 \ (g) \end{array}$$

$$\begin{vmatrix} 171,5 + 18n & 171,5 \\ 0,3846 & 0,2056 \end{vmatrix} = 0, \quad n = 8,295 \approx 8.$$

Fie m cantitatea de $Ba(OH)_2 \cdot 8\ H_2O$ ce mai trebuie adăugată la 100 g de soluție deja preparată, pentru a se obține o soluție saturată în $Ba(OH)_2$. În 100 g soluție sînt $100 \cdot \frac{4}{104} = 3,846$ g $(BaOH)_2 \cdot 8H_2O$; soluția saturată ce se obține, $(100 + m)$ g, va conține deci în total $(m + 3,846)$ g hidrat, ce conțin $(m + 3,846) \cdot \frac{171,5}{315,5}$ g $Ba(OH)_2$. Există relația

$$\frac{\text{masa } Ba(OH)_2}{\text{masa soluției saturate}} = \frac{(m + 3,846)\frac{171,5}{315,5}}{100 + m} = \frac{4}{104}$$

De unde: $m = 3,475$ g

10. Perioada de înjumătățire a radiului este $T_{1/2} = 1\,600$ ani. Să se exprime în procente scăderea anuală a masei radiului.

R. Fie m masa inițială și x ($x < 1$) scăderea anuală a masei radiului. Timpul de înjumătățire $T_{1/2}$ reprezintă timpul în care numărul de nuclee (deci practic masa radiului) scade la jumătate. După un an, masa scade cu mx grame, deci mai rămîn: $m - mx = m(1 - x)$ g Ra nedescompus. După 2 ani se vor descompune $m(1 - x)x$ grame; rămîne nedezintegrată o masă de: $m(1 - x) - m(1 - x)x = m(1 - x)^2$ grame. Continuînd raționamentul, rezultă că după 1 600 ani masa radiului va fi:

$$m(1 - x)^{1\,600} = \frac{m}{2}. \text{ De unde } x = 1 - 10^{-\frac{\lg 2}{1600}} =$$

$$= 4,33124 \cdot 10^{-4} \ (4,33124 \cdot 10^{-2}\,\%).$$

11. Prin încălzirea la 550°C a $m = 3,55$ grame amestec de $CaCO_3$ și carbonat al unui metal necunoscut, pînă la masă constantă, se degajă $V_1 = 0,28$ l gaz. La încălzirea amestecului la 1 000°C pînă la masă constantă, se degajă $V_2 = 0,84$ l gaz. Să se determine formula carbo-

natului necunoscut și compoziția procentuală a amestecului inițial. (Toate volumele de gaz sînt aduse în condiții normale).

R. Amestecul conține m_1 grame carbonat de metal necunoscut și m_2 grame $CaCO_3$:

$$m_1 + m_2 = m \quad (1)$$

Cum $CaCO_3$ se descompune termic începînd de la 850°C, se poate considera că volumul V_1 de CO_2 obținut la 550°C provine numai din descompunerea carbonatului necunoscut. La 1 000°C se descompun ambii carbonați :

$$V_2 = V_1 + 22{,}4 \cdot \frac{m_2}{100} \quad (2)$$

Din ecuațiile (1) și (2) se determină $m_1 = 1{,}05$ și $m_2 = 2{,}5$. $CaCO_3\% = 70{,}42$; carbonat necunoscut % = 29,57.

La 550°C se obțin $\frac{V_1}{22{,}4}$ moli CO_2, ce provin din $\frac{V_1}{22{,}4}$ moli ioni carbonat CO_3^{2-} (0,75 grame). $m_1 = 1{,}05$ grame carbonat necunoscut conțin deci 0,75 grame CO_3^{2-} și 0,30 grame metal Me (cu echivalentul-gram E_{Me}). Se scrie legea echivalenților pentru carbonatul necunoscut :

$$\frac{E_{Me}}{E_{CO_3^{2-}}} = \frac{E_{Me}}{30} = \frac{0{,}30}{0{,}75}; \quad E_{Me} = 12 \ (Me = Mg)$$

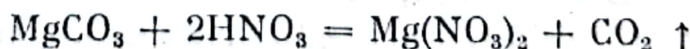
(echivalentul ionului divalent CO_3^{2-} este $\frac{60}{2} = 30$).

12. Un amestec format din $MgCO_3$, $BaCO_3$, CaO și SrO a fost dizolvat în HNO_3, degajîndu-se 6,72 l de gaz (c.n.). Soluția a fost tratată succesiv cu exces de Na_2SO_4, rezultînd 55,3 g precipitat, și apoi cu exces de NaOH, rezultînd 11,6 g precipitat. Găsiți compoziția procentuală a amestecului inițial, cunoscînd că masa sa este egală cu 52,5 g. Solubilitatea în apă a $CaSO_4$ și $SrSO_4$ este neglijabilă.

U.R.S.S. 1979

R. Amestecul inițial, format din x moli $MgCO_3$, y moli $BaCO_3$, z moli CaO și v moli SrO, are masa :

$$84x + 197y + 56z + 104v = 52{,}5 \text{ g} \quad (1)$$



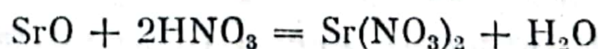
$$MgCO_3 + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + CO_2 \uparrow$$



$$BaCO_3 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + CO_2 \uparrow$$



$$CaO + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O$$



$$SrO + 2HNO_3 = Sr(NO_3)_2 + H_2O$$

$$V_{CO_2} = 22{,}4(x + y) = 6{,}72 \text{ l} \quad (2)$$

La tratare cu Na_2SO_4 se depun sulfaţii insolubili de Ba, Ca şi Sr :

$$233y + 136z + 184v = 55,3 \qquad (3)$$

În filtrat rămîne $MgSO_4$ care cu NaOH depune $Mg(OH)_2$:

$$58 \cdot x = 11,6 \qquad (4)$$

Soluţiile sistemului (1), (2), (3), (4) sînt : $x = 0,2$; $y = z = v = 0,1$. Compoziţia amestecului iniţial a fost :

$$MgCO_3\% = \frac{84x}{52,5} \cdot 100 = 32,00; \quad BaCO_3\% = \frac{197y}{52,5} \cdot 100 = 37,52;$$

$$CaO\% = \frac{56z}{52,5} \cdot 100 = 10,66; \quad SrO\% = \frac{104z}{52,5} \cdot 100 = 19,80.$$

17. Aluminiul și compușii săi

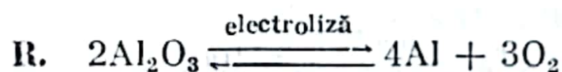
1. În aluminiul de puritate 99,9% la cîți atomi de aluminiu revine un atom de siliciu, considerat ca singură impuritate?

R. În 99,9 g Al sînt $\frac{99,9}{27}\mathcal{N}$ atomi de Al, iar în 0,1 grame Si sînt $\frac{0,1}{28}\mathcal{N}$ atomi de Si. La un atom de Si revin deci:

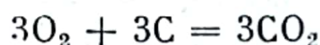
$$\frac{99,9}{27}\mathcal{N} : \frac{0,1}{28}\mathcal{N} = \frac{99,9}{27} : \frac{0,1}{28} = 1\,036 \text{ atomi de Al.}$$

2. 1 456 l soluție 10,5% de KOH ($\rho = 1,1$ g/cm^3) au absorbit complet gazul degajat la anod la obținerea industrială a aluminiului. a) Care este concentrația sării neutre care s-a format în soluție? b) Ce cantitate de aluminiu s-a obținut?

U.R.S.S. 1972



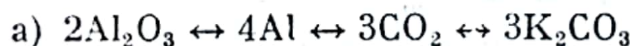
R. $2Al_2O_3 \xrightarrow{\text{electroliză}} 4Al + 3O_2$



$3O_2 + 3C = 3CO_2$



$3CO_2 + 6KOH = 3K_2CO_3 + 3H_2O$



a) $2Al_2O_3 \leftrightarrow 4Al \leftrightarrow 3CO_2 \leftrightarrow 3K_2CO_3$

În soluția de KOH ($1\,456 \cdot 1,1 = 1\,601,6$ kg) sînt $\frac{10,5}{100} \cdot 1\,601,6 =$ $= 168,168$ kg KOH (3,003 kmoli) care vor absorbi $\frac{3,003}{2}$ kmoli CO_2 (66,066 kg). Se obțin $\frac{3,003}{2}$ kmoli K_2CO_3 (207,207 kg). Masa soluției finale de K_2CO_3 este:

m_f = masa soluției inițiale de KOH + masa CO_2 absorbit = $= 1\,601,6 + 66,066 = 1\,667,666$ kg.

$$K_2CO_3\,\% = \frac{207,207}{1\,667,666} \cdot 100 = 12,42$$

b) $m_{Al} = 27 \cdot \frac{4}{6} \cdot 3,003 = 54,054$ kg (s-a considerat că oxigenul degajat reacționează complet cu carbonul anozilor).

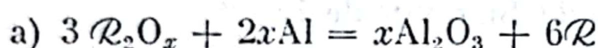
3. Aveți la dispoziție o probă de bauxită conținînd impurități de oxizi de Fe, Cr și Si. Propuneți o schemă de separare a Al_2O_3 chimic pur ce poate fi urmată pentru obținerea electrolitică a aluminiului.

U.R.S.S. 1979

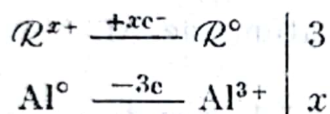
R. Vezi [7], p. 295.

4. Pentru reducerea aluminotermică a m_1 grame oxid sînt necesare m_2 grame aluminiu. Se cere: a) ecuația generală a procesului și stabilirea coeficienților prin metoda redox; b) compoziția procentuală a oxidului; c) echivalentul-gram al elementului ce formează oxidul.

R. Fie $\mathcal{R}_2O_x$ formula oxidului, x fiind valența elementului $\mathcal{R}$.



a) $3\,\mathcal{R}_2O_x + 2x\mathrm{Al} = x\mathrm{Al}_2O_3 + 6\mathcal{R}$



$$\begin{array}{l|l} \mathcal{R}^{x+} \xrightarrow{+xe^-} \mathcal{R}^\circ & 3 \\ \mathrm{Al}^\circ \xrightarrow{-3e} \mathrm{Al}^{3+} & x \end{array}$$

b) m_2 grame aluminiu se combină cu $\frac{3\cdot 16}{2\cdot 27}\cdot m_2 = \frac{8}{9}\,m_2$ grame oxigen din oxid. Deci m_1 grame oxid conțin $\frac{8}{9}\,m_2$ grame oxigen și $m_1 - \frac{8}{9}\,m_2$ grame $\mathcal{R}$.

În procente: $O\% = \frac{8m_2}{9m_1}\cdot 100$; $\mathcal{R}\% = \frac{9m_1 - 8m_2}{9m_1}\cdot 100$.

c) $\frac{E_{\mathcal{R}}}{E_0} = \frac{\frac{9m_1 - 8m_2}{9}}{\frac{8}{9}\,m_2} = \frac{9m_1 - 8m_2}{8m_2}$; $E_{\mathcal{R}} = \frac{9m_1 - 8m_2}{m_2}$ $\quad (E_O = 8)$.

5. Reziduul obținut după calcinarea în absența aerului a unui amestec de magnetită și aluminiu se dizolvă într-o bază, obținîndu-se 6,72 l gaz (c.n.). La tratarea aceleiași cantități de reziduu cu HCl se degajă 26,88 l gaz (c.n.). Să se determine compoziția amestecului inițial.

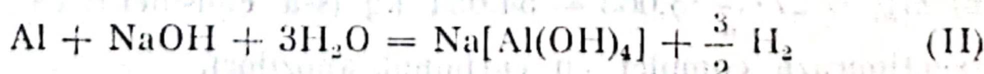
Olimpiadă 1976

R. Amestecul inițial conține x moli Fe_3O_4 și y at-g Al. Masa amestecului este:

$$m = 232x + 27y \qquad (1)$$



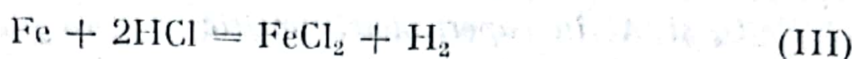
$$3Fe_3O_4 + 8Al = 9Fe + 4Al_2O_3 \qquad (I)$$



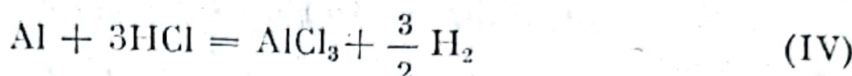
$$Al + NaOH + 3H_2O = Na[Al(OH)_4] + \frac{3}{2}\,H_2 \qquad (II)$$

Reacția (II) arată că Al este în exces, deci reziduul obținut la calcinare este format din Fe, Al_2O_3 și excesul de Al:

$$22{,}4 \cdot \frac{3}{2}\left(y - \frac{8}{3}x\right) = 6{,}72 \text{ l } H_2 \qquad (2)$$



$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \qquad (III)$$



$$Al + 3HCl = AlCl_3 + \frac{3}{2} H_2 \qquad (IV)$$

$$22{,}4 \cdot \frac{3}{2}\left(y - \frac{8}{3}x\right) + 9x = 26{,}88 \qquad (3)$$

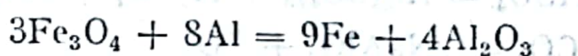
$$x = 0{,}3\ ;\ y = 1,\ m = 96{,}6 \text{ g}$$

$$Fe_3O_4\% = \frac{232x}{96{,}6} \cdot 100 = 72{,}05\ ;\ Al\% = \frac{27y}{96{,}6} \cdot 100 = 27{,}95.$$

6. Reducerea aluminotermică în absența aerului a pulberii de magnetită (Fe_3O_4) cu aluminiu metalic produce un efect termic de -60 kJ pentru 20 g de amestec al acestor substanțe. Determinați compoziția amestecului inițial, cunoscînd căldurile de formare din elemente: $\Delta H_f(Al_2O_3) = -1\,672$ kJ/mol și $\Delta H_f(Fe_3O_4) = -1\,116$ kJ/mol.

U.R.S.S. 1979

R. Căldura procesului



$$3Fe_3O_4 + 8Al = 9Fe + 4Al_2O_3$$

se calculează cu ajutorul legii lui Hess:

$$\Delta H = 4\,\Delta H_f(Al_2O_3) - 3\,\Delta H_f(Fe_3O_4) = 4(-1\,672) - 3(-1\,116) =$$
$$= -3\,340 \text{ kJ}$$

Amestecul inițial, format din x moli Fe_3O_4 și y at-g Al, are masa de:

$$232x + 27y = 20 \text{ grame} \qquad (1)$$

Există mai multe posibilități de răspuns:
a) *Al în exces*

$$\frac{y}{x} > \frac{8}{3} \qquad (2)$$

(Amestecul final este format din Fe, Al_2O_3 și Al. În prezența aerului excesul de aluminiu s-ar fi oxidat la Al_2O_3)

Fe_3O_4 (moli)	ΔH (kJ)	
3	3 340	= 0;
x	60	

$$x = 0{,}05389 \qquad (3)$$

Din (1) rezultă : $y = 0{,}27768$, care verifică condiția (2).
Amestecul conține deci :

$$Fe_3O_4\,\% = \frac{232x}{20}\cdot 100 = 62{,}51\ ; \quad Al\% = \frac{27y}{20}\cdot 100 = 37{,}48.$$

b) *Fe_3O_4 și Al în raport stoichiometric*

$$\frac{y}{x} = \frac{8}{3} \qquad (4)$$

Se obțin aceleași valori pentru x și y ca la punctul a), care nu verifică însă ecuația (4). Sistemul (1), (3), (4) este deci incompatibil.

c) *Fe_3O_4 în exces*

$$\frac{y}{x} < \frac{8}{3} \qquad (5)$$

În acest caz problema nu poate fi rezolvată cu datele cunoscute, deoarece are loc procesul :



$$Fe_3O_4 + Fe = 4FeO$$

(nu se dă căldura de formare din elemente a FeO).

7. Oxidul de aluminiu calcinat este foarte greu solubil în acizi. Pentru a-l solubiliza, se topește cu $KHSO_4$ sau cu Na_2CO_3. Propuneți ecuațiile reacțiilor respective.

R.



$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$



$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2$$

8. Aplicînd metodele generale de preparare a sulfurilor, obțineți sulfura de aluminiu Al_2S_3.

R. Al_2S_3 nu se poate obține în soluție pentru că hidrolizează complet la $Al(OH)_3$. Se poate obține Al_2S_3 numai pe cale uscată, prin sinteză directă din elemente :

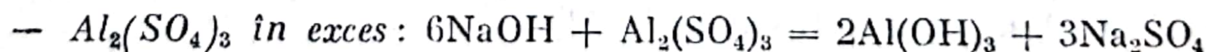


$$2Al + 3S = Al_2S_3$$

9. În laboratorul unei fabrici de hîrtie există numai soluții de NaOH și de $Al_2(SO_4)_3$. Cum se poate determina, avînd la dispoziție o singură eprubetă goală, în care din vase se află fiecare din soluțiile încălzite ? Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

Olimpiadă U.R.S.S.

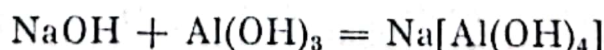
R. După raportul componentelor, pot avea loc reacțiile următoare :



— *$Al_2(SO_4)_3$ în exces* : $6NaOH + Al_2(SO_4)_3 = 2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4$

pp alb gelatinos

— *NaOH în exces* : $Al(OH)_3$ format inițial se dizolvă în excesul de bază, formînd hidroxoaluminatul de Na :

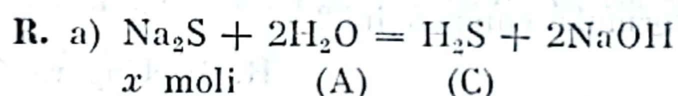


$$NaOH + Al(OH)_3 = Na[Al(OH)_4]$$

Pentru identificare se procedează astfel : în eprubeta goală se pune o mică cantitate dintr-una din soluții, și se toarnă apoi o cantitate în exces din cealaltă soluție. Dacă rămîne un precipitat alb, atunci prima soluție a fost de NaOH și a doua de $Al_2(SO_4)_3$. Dacă precipitatul format inițial dispare prin adăugare ulterioară de soluție, rezultă că am lucrat cu un exces de NaOH. Prima soluție a fost de $Al_2(SO_4)_3$.

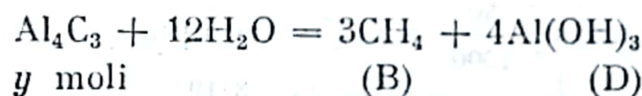
10. Un amestec de Na_2S și Al_4C_3 este tratat cu apă în exces. În urma reacției se obține un amestec de 2 gaze A și B și 2 compuși C și D. Cunoscînd că densitatea amestecului gazos este 11,60 în raport cu H_2 se cere : a) să se discute reacțiile ; b) să se determine compoziția procentuală a amestecului gazos ; c) să se determine raportul molar C/D ; d) să se arate dacă se poate considera reacția dintre compușii C și D ca o reacție ce decurge cantitativ.

R. S. România 1974



R. a) $Na_2S + 2H_2O = H_2S + 2NaOH$

x moli (A) (C)



$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3$

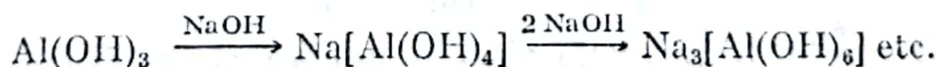
y moli (B) (D)

b) $d_{H_2} = \frac{\overline{M}}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{34x + 16 \cdot 3y}{x + 3y} = 11{,}6$; de unde $\frac{x}{y} = 2.$

$$H_2S\,\% = \frac{x}{x + 3y} \cdot 100 = \frac{100}{1 + 3\frac{y}{x}} = \frac{100}{1 + 3 \cdot \frac{1}{2}} = 40 \text{ ; } CH_4\,\% = 60$$

c) $\frac{n_C}{n_D} = \frac{n_{NaOH}}{n_{Al(OH)_3}} = \frac{2x}{4y} = \frac{\frac{x}{y}}{2} = \frac{2}{2} = \frac{1}{1}$

d) nu, deoarece se pot obține diverși hidroxoaluminați



$$Al(OH)_3 \xrightarrow{NaOH} Na[Al(OH)_4] \xrightarrow{2\,NaOH} Na_3[Al(OH)_6] \text{ etc.}$$

11. Cîte grame de alaun hidratat $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ se depun la 20°C din 320 g soluție saturată de alaun, dacă se evaporă 160 g de apă ? Soluția saturată la 20° conține 5,5% $KAl(SO_4)_2$. Mase atomice :

$A_K = 39{,}10$; $A_{Al} = 26{,}98$; $A_S = 32{,}06$; $A_O = 16{,}00$; $A_H = 1{,}01.$

Olimpiada Internațională de Chimie 1975

R. Soluţia iniţială conţine $320 \cdot \frac{5,5}{100} = 17,6$ g $KAl(SO_4)_2$. Considerăm că la concentrarea soluţiei se depun x moli de hidrat $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, în componenţa cărora intră $258,2x$ grame $KAl(SO_4)_2$ şi $216,24x$ grame apă. Prin evaporarea a 160 g apă şi depunerea cristalelor rămîn: $(320 - 160 - 474,44x)$ grame soluţie saturată, formată din $(17,6 - 258,2x)$ grame $KAl(SO_4)_2$. Procentual:

$$KAl(SO_4)_2\% = \frac{17,6 - 258,2x}{160 - 474,44x} \cdot 100 = 5,5; \ x = 0,030379137445.$$

Se depun deci $474,44x = 17,9877$ g $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

12. În vederea precizării formulei stoichiometrice a unui compus $Na_xAl_yF_z$ se determină conţinutul acestuia în Al şi F. După ce a fost preparat într-un mod convenabil, 3 g din acest compus se dizolvă în apă şi se diluează la 1 000 cm³. Se iau 50 cm³ din această soluţie şi prin tratare cu reactivii corespunzători se precipită ionii menţionaţi. S-au obţinut 447,5 mg oxinat de aluminiu $Al(C_9H_6ON)_3$ şi 780,8 mg de $LaF_3 \cdot La_2O_3$. Care este formula compusului?

R. P. Ungară 1975

R. În 50 cm³ de soluţie sînt: $3 \cdot \frac{50}{1000} = 0,15$ g compus, în componenţa cărora intră $447,5 \cdot \frac{27}{459} = 26,32$ mg Al şi $780,8 \cdot \frac{3 \cdot 19}{522} = 86,26$ mg F. Restul, adică $150 - (26,32 + 85,26) = 38,42$ mg, îl formează sodiul:

$$\frac{23x}{38,42} = \frac{27y}{26,32} = \frac{19z}{85,26}$$

Se face $x = 1$ şi rezultă $y = 0,584$, $z = 2,685$. Pentru $x = 5$ se obţine $y = 2,93 \approx 3$; $z = 13,43$. Datorită posibilităţii apariţiei erorilor experimentale, nu se poate alege între valorile $z = 13$ sau $z = 14$. Cum compusul $Na_xAl_yF_z$ trebuie să fie neutru din punct de vedere electric, se poate scrie egalitatea sarcinilor pozitive (Na^+, Al^{3+}) cu cele negative (F^-): $x + 3y = z$. Rezultă $z = 5 + 3 \cdot 3 = 14$. Formula compusului este deci $Na_5Al_3F_{14}$.

18. Metalele grupei al IV-a principală (Pb, Sn) şi compuşii lor

1. Prin topirea staniului cu magneziul s-a obţinut un compus de forma Mg_2Sn. În ce raport masic trebuie amestecate cele două metale pentru a se obţine o topitură care să conţină 20% Mg liber?

R. P. Ungară 1970

R. Amestecul iniţial este format din x grame Mg şi y grame Sn, deci va avea masa de $(x + y)$ grame. Compusul intermetalic Mg_2Sn este format din întreaga cantitate de Sn şi din $x' = \frac{2 \cdot 24}{117} y$ grame Mg.

Excesul de Mg este:

$$\text{Mg(liber)}\% = \frac{x - x'}{x + y} \cdot 100 = \frac{x - \frac{48}{117} \cdot y}{x + y} \cdot 100 = \frac{\frac{x}{y} - \frac{48}{117}}{\frac{x}{y} + 1} \cdot 100 = 20.$$

Raportul masic cerut este:

$$\frac{m_{Mg}}{m_{Sn}} = \frac{x}{y} = \frac{119}{156} = \frac{0{,}7628}{1}.$$

2. La răcirea a 400 g topitură de aliaj format din 70% Pb şi 30% Sn, care metal şi în ce cantitate se separă sub formă cristalină dacă eutecticul conţine 36% Pb şi 64% Sn?

R. P. Ungară 1970

R. Este evident că se va depune metalul a cărei compoziţie procentuală este mai mare în aliaj decît în eutectic (plumbul). Întreaga cantitate de Sn din aliaj $\left(400 \cdot \frac{30}{100} = 120 \text{ g}\right)$ se găseşte cuprinsă în eutectic. Cantitatea de Pb din eutectic este deci $120 \cdot \frac{36}{64} = 67{,}5$ g. Prin urmare la răcirea topiturii se vor depune: $400 \cdot \frac{70}{100} - 67{,}5 = 212{,}5$ g Pb.

3. Se oxidează un aliaj care conţine 30% Sn şi 70% Pb, formindu-se 564,46 g amestec de oxizi. Ce cantitate de aliaj a fost oxidată?

R. P. Ungară 1970

R. Prin oxidarea Sn cu aer sau oxigen se obține SnO_2. Plumbul poate forma fie PbO la temperatura plumbului topit, fie Pb_3O_4 la 400—500°C. Există deci două posibilități de răspuns, după temperatura la care a avut loc oxidarea a *m* grame aliaj.

a — *Se obține* $SnO_2 + PbO$:

Din $\frac{30}{100} m$ grame Sn se obțin $\frac{30}{100} \cdot m \cdot \frac{151}{119}$ g SnO_2 ; din $\frac{70}{100} m$ g Pb se obțin $\frac{70}{100} m \cdot \frac{223}{207}$ g PbO. Se formează ecuația :

$$\left(\frac{30}{100} \cdot \frac{151}{119} + \frac{70}{100} \cdot \frac{203}{207}\right) m = 564{,}46 \text{ ; } m = 497{,}4186 \text{ g aliaj}$$

b — *Se obține* $SnO_2 + Pb_3O_4$:

$$\left(\frac{30}{100} \cdot \frac{151}{119} + \frac{70}{100} \cdot \frac{685}{621}\right) m = 564{,}46 \text{ ; } m = 489{,}6367 \text{ g.}$$

4. Se pot folosi conducte de plumb pentru transportul apelor carbogazoase ? Argumentați-vă răspunsul.

R. În contact cu apa care conține o cantitate mică de CO_2 dizolvat, plumbul se acoperă cu o peliculă protectoare de $PbCO_3$ (insolubil). Însă în prezența unei cantități mari de CO_2, $PbCO_3$ se transformă în $Pb(HCO_3)_2$, solubil. Deoarece apa ce conține $Pb(HCO_3)_2$ este toxică, nu se pot folosi conducte de plumb pentru transportul apelor carbogazoase.

5. 21,65 g amestec de $AgNO_3$ și $Pb(NO_3)_2$ este supus descompunerii termice. În urma acestui proces se obține un gaz care este considerat anhidridă mixtă. Aceeași cantitate din acest gaz se mai poate obține prin acțiunea iodului în exces asupra a 20,02 g $AgNO_2$. Se cere :

a) să se determine compoziția procentuală a amestecului de azotați ;

b) să se determine cantitatea de aliaj Ag-Pb care se poate obține din metalele separate din reacție ;

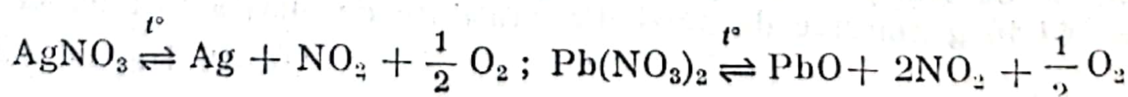
c) compoziția procentuală a aliajului ;

d) să se determine volumul de soluție 5 *M* de NaOH care reacționează cu aliajul obținut.

R. S. România 1974

R. a) amestecul conține *x* moli $AgNO_3$ și *y* moli $Pb(NO_3)_2$:

$$170x + 331y = 21{,}65 \qquad (1)$$



$$AgNO_3 \overset{t°}{\rightleftharpoons} Ag + NO_2 + \frac{1}{2} O_2 \text{ ; } Pb(NO_3)_2 \overset{t°}{\rightleftharpoons} PbO + 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2$$



$$2AgNO_2 + I_2 = 2AgI + 2NO_2$$

Din 20,02 g $AgNO_2$ se obţin $\frac{20,20}{154} = 0,13$ moli NO_2:

$$x + 2y = 0,13 \qquad (2)$$

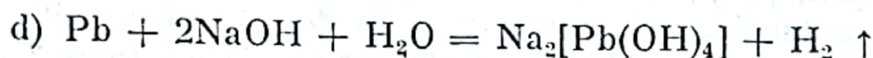
$$(x = 0,03\ ;\ y = 0,05)$$

$$AgNO_3\% = \frac{170 \cdot x}{21,65} \cdot 100 = 23,55\ ;\ Pb(NO_3)_2\% = \frac{331y}{21,65} \cdot 100 = 76,44$$

b) masa aliajului este: $m_{Ag} + m_{Pb} = 108x + 207y = 13,59$ g

c) $Ag\% = \frac{108x}{13,59} \cdot 100 = 23,84$; $Pb\% = \frac{207y}{13,59} \cdot 100 = 76,15$

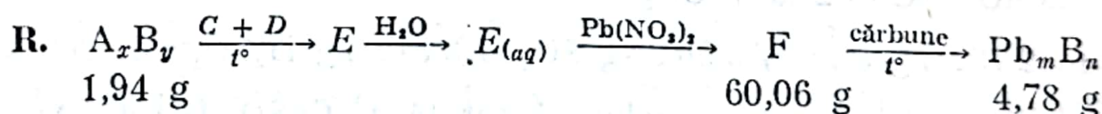
d) $Pb + 2NaOH + H_2O = Na_2[Pb(OH)_4] + H_2 \uparrow$



(20 cm^3 soluţie 5*N* de NaOH).

6. 1,94 g compus A_xB_y s-au încălzit uşor în curent de amestec a două gaze (substanţe simple). Produsul solid rezultat din reacţie s-a dizolvat în apă şi s-a adăugat un exces de $Pb(NO_3)_2$, separîndu-se 6,06 g precipitat. Precipitatul a fost filtrat şi apoi calcinat cu cărbune. S-au obţinut 4,78 g compus Pb_mB_n, conţinînd 86,6% Pb. Scrieţi ecuaţiile tuturor reacţiilor menţionate.

Olimpiadă U.R.S.S.



R. $\underset{1,94\ g}{A_xB_y} \xrightarrow[t°]{C + D} E \xrightarrow{H_2O} E_{(aq)} \xrightarrow{Pb(NO_3)_2} \underset{60,06\ g}{F} \xrightarrow[t°]{\text{cărbune}} \underset{4,78\ g}{Pb_mB_n}$

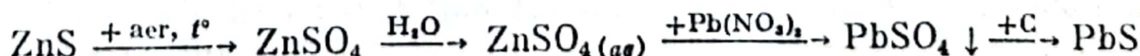
Pb_mB_n conţine 86,6% Pb şi 13,4% B:

$$\frac{E_B}{103,5} = \frac{13,4}{86,6},\ E_B = 16\ (B = \text{sulful}),\ Pb_mS_n = PbS.$$

Rezultă imediat că F este $PbSO_4$ deoarece dă prin calcinare cu cărbune PbS şi este insolubil în apă. În 4,78 g PbS sînt $4,78 \cdot \frac{32}{239} =$ $= 0,64$ g S. Prin urmare compusul A_xS_y conţine 0,64 g S şi $1,94 -$ $- 0,64 = 1,30$ g element A. Rezultă:

$$\frac{E_A}{16} = \frac{1,3}{0,64},\ E_A = 32,5\ (A = Zn).$$

E este deci $ZnSO_4$ iar amestecul de gaze este aerul ($C = O_2$, $D = N_2$)



$$ZnS \xrightarrow{+\text{aer},\ t°} ZnSO_4 \xrightarrow{H_2O} ZnSO_{4\,(aq)} \xrightarrow{+Pb(NO_3)_2} PbSO_4 \downarrow \xrightarrow{+C} PbS$$

19. Metalele grupei I secundară şi compuşii lor

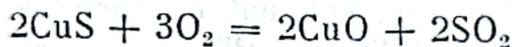
1. La analiza unui mineral s-a găsit următoarea compoziţie: 34,66% Cu; 30,68% Fe; 34,66% S. Se cere: a) să se determine formula chimică şi să se arate nomenclatura mineralului; b) cît cupru se obţine din 10 tone din acest mineral, de puritate 80%; c) cantitatea de SO_2 ce se va obţine prin prăjirea mineralului şi ce cantitate de H_2SO_4 se poate obţine din anhidrida respectivă ($\eta = 100\%$); d) ce cantitate de carbon este necesară pentru reducerea CuO obţinut la calcinare?

Olimpiadă 1971

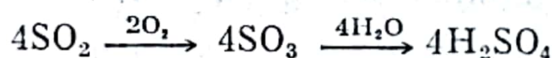
R. a) $CuFeS_2$ (calcopirita)



$$2CuFeS_2 + 2SiO_2 + 3O_2 = 2CuS + 2FeSiO_3 + 2SO_2$$



$$2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2$$



$$4SO_2 \xrightarrow{2O_2} 4SO_3 \xrightarrow{4H_2O} 4H_2SO_4$$



$$2CuO + C = 2Cu + CO_2$$

b) 2 782 kg Cu; c) 5 564 kg SO_2 şi 8 519 kg H_2SO_4; d) 260 kg C.

2. Vrem să preparăm o soluţie saturată de $CuSO_4$ la 0°C. Avem la dispoziţie 5 kg de sulfat cupric cu 3,7% impurităţi, iar pierderile în cursul purificării sînt de 7%. Cîţi litri de soluţie saturată se pot prepara? (La 0°C, 100 g apă pot dizolva 14,3 g $CuSO_4$, formînd o soluţie saturată cu densitatea 1,1 g/cm³).

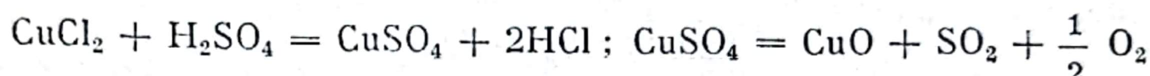
R. P. Ungară 1975

R. Iniţial sînt $5\,000 \cdot \frac{96,3}{100}$ g de $CuSO_4$ pur, iar după purificare mai rămîn: $5\,000 \cdot \frac{96,3}{100} \cdot \frac{93}{100} = 4\,477,95$ g $CuSO_4$. 100 + 14,3 = 114,3 g soluţie saturată de $CuSO_4$ conţine 14,3 g $CuSO_4$. Din 4 477,95 g $CuSO_4$ se pot prepara deci: $4\,477,95 \cdot \frac{114,3}{14,3} = 35\,791,3$ g soluţie saturată, care va avea un volum de: $\frac{35\,791,3}{1,1} = 32\,538,4$ cm³ (32,538 l).

3. Se tratează 10 cm^3 de soluție de $CuCl_2$ cu 10 cm^3 soluție de H_2SO_4. Soluția obținută se evaporă și apoi se calcinează la o temperatură de peste 1 000°C. După răcire se obține un reziduu care cîntărește 1,5675 g. Dacă aceeași cantitate de soluție de $CuCl_2$ se tratează cu 20 cm^3 din aceeași soluție de H_2SO_4 și se repetă operațiile de mai sus se obțin 1,4300 g reziduu. Să se determine molaritatea celor două soluții.

R. S. România 1974

R. Fie c_M concentrația molară a soluției de $CuCl_2$ și c'_M cea a soluției de H_2SO_4. În 10 cm^3 din aceste soluții sînt $10^{-2}c_M$ moli $CuCl_2$ și respectiv $10^{-2} \cdot c'_M$ moli H_2SO_4. Reacții:



$$CuCl_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + 2HCl\,;\; CuSO_4 = CuO + SO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$$

Dacă H_2SO_4 ar fi fost la prima tratare în cantitate echivalentă sau în exces, la a doua tratare, cu o cantitate de H_2SO_4 indiferent de mare, s-ar fi obținut aceeași cantitate de reziduu. Cum însă cantitatea de reziduu diferă în cele două cazuri, rezultă că primul reziduu este format din $CuCl_2$ + CuO.

$$135 \cdot (c_M - c'_M)10^{-2} + 80 \cdot 10^{-2}c'_M = 1{,}5675 \qquad (1)$$

$$135c_M - 55c'_M = 156{,}75 \qquad (1')$$

La a doua tratare se pot ivi trei posibilități:
— *$CuCl_2$ în exces:*

$$c_M > 2c'_M. \qquad (2)$$

Reziduul este format din $CuCl_2$ și CuO:

$$135 \cdot (c_M - 2c'_M)10^{-2} + 2 \cdot 80 \cdot 10^{-2}c'_M = 1{,}43. \qquad (3)$$

Din (1) și (3) se obține $c_M = 1{,}263$ moli/l, $c'_M = 0{,}25$ moli/l (se verifică condiția (2)).
— *$CuCl_2$ și H_2SO_4 sînt în cantitate echivalentă:*

$$c_M = 2c'_M \qquad (2')$$

Reziduul este format din CuO:

$$2 \cdot 80 \cdot 10^{-2}c'_M = 1{,}43 \qquad (3')$$

Sistemul (1), (2′) și (3′) este incompatibil.
— *H_2SO_4 în exces:*

$$c_M < 2c'_M \qquad (2'')$$

Reziduul este format din CuO:

$$80 \cdot 10^{-2}c_M = 1{,}43 \qquad (3'')$$

Se obține din (1) și (3″): $c_M = 1{,}7875$ moli/l, $c'_M = 1{,}889$ moli/l, care verifică condiția (3″).

Prin încercările descrise nu se pot determina deci univoc concentrațiile soluțiilor.

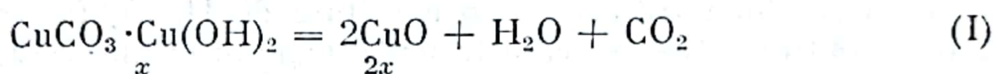
4. 6,9 g amestec de carbonat bazic de cupru și cărbune fin divizat s-a calcinat la 500°C în absența aerului și s-au obținut astfel 4,24 g reziduu. Determinați compoziția amestecului inițial (în procente de masă) și propuneți o posibilitate de obținere din reziduu a $CuCl_2$. (Gazul eliberat prin calcinarea amestecului se absoarbe complet în soluție alcalină).

Olimpiadă U.R.S.S.

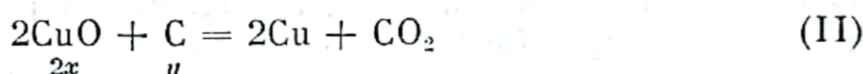
R. Fie x, y numărul de moli de $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, respectiv C, din amestec:

$$222x + 12y = 6{,}90 \qquad (1)$$

La calcinarea amestecului au loc reacțiile:



$$\underset{x}{CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2} = \underset{2x}{2CuO} + H_2O + CO_2 \qquad (I)$$



$$\underset{2x}{2CuO} + \underset{y}{C} = 2Cu + CO_2 \qquad (II)$$

Reziduul astfel rezultat poate fi format din:
a) cupru metalic — dacă CuO și C sînt în raportul stoichiometric dat de reacția (II), $2x = y$;
b) Cu + CuO — dacă carbonul este în cantitate insuficientă ($2x < y$);
c) Cu + C — pentru un exces de carbon ($2x > y$).

În prezența unei cantități insuficiente de C, ar rezulta la reducerea și CO, neabsorbabil în NaOH. Deci se aleg cazurile a) și b)

a) $2x = y \qquad (2)$

Cuprul format cîntărește:

$$642 \cdot x = 4{,}24 \text{ g} \qquad (x = 0{,}033125) \qquad (3)$$

Prin introducerea lui (2) în (1) se obține însă $x = \frac{6{,}90}{246} = 0{,}02804878$.

Sistemul (1), (2), (3) este incompatibil.

b) $2x < y \qquad (4)$

Pentru formarea a $2x$ moli Cu se vor consuma x moli C. Reziduul va fi format din:

$$64 \cdot 2x + 12(y - x) = 4{,}24 \text{ g Cu} \qquad (5)$$

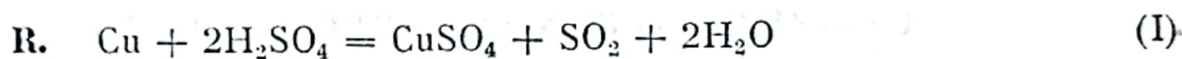
Din (1) și (5) rezultă $x = 0{,}025$; $y = 0{,}1125$.
Amestecul inițial a fost format deci din:

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2\% = \frac{222x}{6{,}90} \cdot 100 = 80{,}43; \quad C\% = \frac{12y}{6{,}90} \cdot 100 = 19{,}56$$

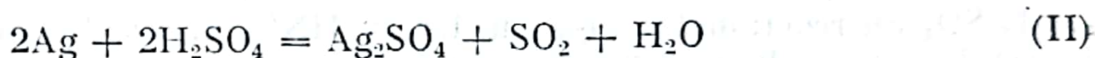
Reziduul se tratează cu H_2SO_4, se filtrează pentru îndepărtarea excesului de C, apoi în filtrat se adaugă $BaCl_2$. Se depune $BaSO_4$, care se filtrează. În filtrat rămîne o soluţie de $CuCl_2$ care se evaporă.

5. Un aliaj de Cu şi Ag cu masa de 6,54 g se încălzeşte cu H_2SO_4 concentrat în exces. Gazul rezultat, amestecat cu un exces de oxigen, se trece peste platină încălzită la 450°C. Ceea ce rezultă se trimite într-o soluţie de amoniac. Această soluţie este apoi evaporată lent, şi rezultă 7,79 g substanţă solidă. Se cere: a) compoziţia procentuală a aliajului; b) cantitatea de oxigen consumată; c) volumul gazului (c.n.) degajat cînd 1 g de aliaj este atacat cu HNO_3 în exces.

Probă de selecţie pentru O.I.Ch. 1973



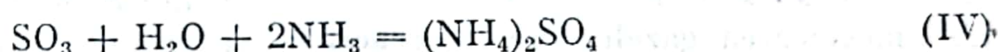
R. $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ (I)



$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + H_2O$ (II)



$$SO_2 \xrightarrow[\eta = 100\%]{+\frac{1}{2}O_2} SO_3 \qquad \text{(III)}$$



$$SO_3 + H_2O + 2NH_3 = (NH_4)_2SO_4 \qquad \text{(IV)}$$

a) Aliajul conţine x at-g de Cu şi y at-g de Ag:

$$64x + 108y = 6{,}54 \qquad (1)$$

Din reacţia aliajului cu H_2SO_4 concentrat se obţin $\left(x + \frac{y}{2}\right)$ moli SO_2 care duc la $\left(x + \frac{y}{2}\right)$ moli $(NH_4)_2SO_4$. Deci:

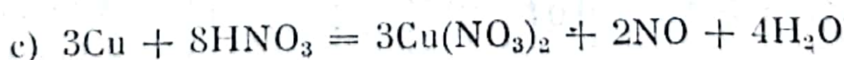
$$\left(x + \frac{y}{2}\right) 132 = 7{,}79 \text{ g} \qquad (2)$$

$$x = 40{,}837 \cdot 10^{-3}; \quad y = 36{,}355 \cdot 10^{-3}.$$

Aliajul conţine:

$$Cu\% = \frac{64x}{6{,}54} \cdot 100 = 39{,}96; \; Ag\% = \frac{108 \cdot y}{6{,}54} \cdot 100 = 60{,}03;$$

b) În reacţia (III) se folosesc $\frac{1}{2}\left(x + \frac{y}{2}\right) \cdot 32 = 0{,}944$ g O_2.



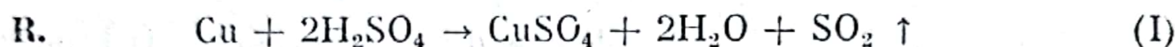
c) $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$

Din 6,54 g aliaj ar rezulta $\left(\frac{2}{3}x + \frac{y}{3}\right) \cdot 22{,}4$ l NO; din 1 g aliaj se vor obţine: $22{,}4 \cdot \frac{2x + y}{3 \cdot 6{,}54} = 0{,}1347$ l NO.

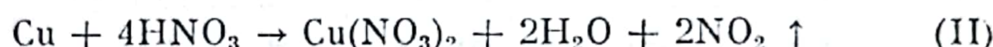
7. 3,2 g de cupru metalic au fost tratate la cald cu o anumită cantitate de H_2SO_4 96%. Metalul rămas a fost apoi tratat cu o anumită cantitate de HNO_3 85%. După aceste operații mai rămîn nedizolvate 1,28 g de metal. Gazele obținute în primul și al doilea experiment au fost amestecate și răcite sub 15°C. Se produc astfel 896 cm^3 de amestec gazos, calculat pentru condiții normale. Care poate fi volumul ocupat de gaz dacă aceeași cantitate de cupru (3,2 g) a fost tratată cu aceleași cantități de acizi, diluate însă de 10 ori cu apă ? (Reacțiile vor fi privite ca procese ce decurg complet).

U.R.S.S. 1979

R.



$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2 \uparrow \qquad (I)$$

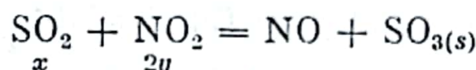


$$Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2 \uparrow \qquad (II)$$

Cu H_2SO_4 au reacționat x at-g Cu, iar cu HNO_3 au reacționat y at-g; în total s-au dizolvat:

$$x + y = \frac{3,2 - 1,28}{64} = 0,03 \text{ at-g Cu} \qquad (1)$$

La amestecarea gazelor are loc reacția:



$$\underset{x}{SO_2} + \underset{2y}{NO_2} = NO + SO_{3(s)}$$

cu depunerea SO_3, care sub 15°C este solid.

Se pot discuta următoarele posibilități: a) *SO_2 în execs:* $(x > 2y)$; b) *SO_2 și NO_2 în raport stoichiometric* $(x = 2y)$; c) *NO_2 în exces* $(x < 2y)$:

		SO_2	$+ NO_2$	$= NO$	$+ SO_{3(s)}$
Reacția:					
Inițial (moli):		x	$2y$	0	0
Final (moli):	a)	$x-2y$	0	$2y$	—
	b)	0	0	$2y$	—
	c)	0	$2y-x$	x	—

Total amestec gazos (moli):

a) $SO_2 + NO: x = \frac{0,896}{22,4} = 0,04$

b) $NO: x = 2y = 0,04$

c) $NO_2 + NO: 2y = 0,04$

Cum din relația (1) este evident că $0 < x < 0,03$ și $0 < y < 0,03$, singura situație acceptabilă este c): NO_2 în exces. Rezultă $2y = 0,04$ $(y = 0,02;\ x = 0,01)$.

În reacțiile (I) și (II) s-a utilizat 0,02 moli H_2SO_4 și respectiv 0,04 moli HNO_3. După diluare de 10 ori, H_2SO_4 nu mai dizolvă cuprul, iar HNO_3 reacționează conform ecuației :



$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO \qquad (IV)$$

Din reacția a 0,04 moli HNO_3 cu cuprul (în exces), se degajă conform reacției (IV) 0,01 moli NO (0,224 l).

7. $m_1 = 5{,}84$ g de sare necunoscută a unui acid oxigenat, a fost redusă cu o soluție de anhidridă sulfuroasă. Se obțin $m_2 = 2{,}87$ g compus Ag_xB_y, ce conține $q = 75{,}26\%$ Ag. Determinați formula sării inițiale.

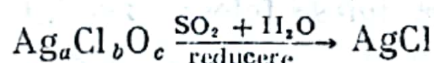
R. Pentru compusul Ag_xB_y se poate scrie :

$$\frac{E_{Ag}}{E_B} = \frac{q}{100 - q}; \quad E_B = \frac{108(100 - q)}{q} \approx 35{,}5$$

B este clorul, iar Ag_xB este AgCl.

Datorită caracterului său reducător, SO_2 are tendința de a extrage oxigenul din molecula altor substanțe.

Sarea inițială are deci formula $Ag_aCl_bO_c$:



$$Ag_aCl_bO_c \xrightarrow[\text{reducere}]{SO_2 + H_2O} AgCl$$

și conține : $m_1 - m_2 = 0{,}96$ g oxigen, $m_2 \cdot \frac{q}{100} \approx 2{,}16$ g Ag și $m_2 \cdot \frac{100 - q}{q} \approx$ $\approx 0{,}71$ g Cl. Rezultă relațiile :

$$\frac{108a}{2{,}16} = \frac{35{,}5b}{0{,}71} = \frac{16c}{0{,}96}$$

Pentru $a = 1$ se obține $b = 1$, $c = 3$. Formula sării necunoscute este $AgClO_3$ (cloratul de argint).

8. 11,74 g amestec de $AgNO_3$ și de cristalohidrat de $Cu(NO_3)_2$ cu număr de molecule de apă necunoscut se dizolvă în apă și se adaugă 5 g pilitură de fier. Precipitatul separat din soluție, spălat cu apă și uscat în aer, cîntărește 7,56 g. Să se determine compoziția cristalohidratului dacă se cunoaște că la calcinarea unei cantități egale de amestec rezultă 4,84 g reziduu, pentru a cărui dizolvare sînt necesari 45,45 cm^3 soluție 10,08% de HNO_3 ($\rho = 1{,}10$ g/cm^3).

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Amestecul conține x moli hidrat $Cu(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ și y moli $AgNO_3$:

$$(188 + 18n)\cdot x + 170 \cdot y = 11{,}74 \qquad (1)$$

În prezența fierului metalic au loc procesele:

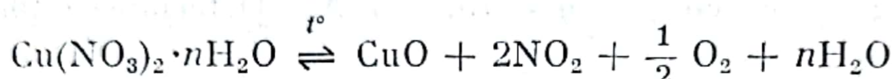


$$Fe + Cu^{2+} = Cu + Fe^{2+}; \qquad Fe + 2Ag^{+} = 2Ag + Fe^{2+}$$

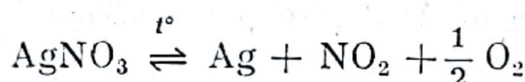
$$\frac{E_{Fe}}{E_{Cu}} = \frac{m_1}{64x}; \quad \frac{28}{108} = \frac{m_2}{108y}$$

(x moli $Cu(NO_3)_2$ conțin x at-g Cu). Se consumă $m_1 + m_2 = 28(2x + y)$ g Fe. Reziduul metalic depus conține $5 - 28(2x + y)$ g Fe (excesul), $64x$ g Cu și $108y$ g Ag:

$$5 - 28(2x + y) + 64x + 108y = 7{,}56 \qquad (2)$$



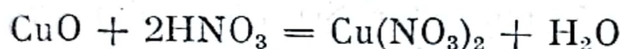
$$Cu(NO_3)_2 \cdot nH_2O \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} CuO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2 + nH_2O$$



$$AgNO_3 \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} Ag + NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

Reziduul rămas conține x moli CuO și y moli Ag:

$$80x + 108y = 4{,}84 \qquad (3)$$



$$CuO + 2HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2O$$



$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

Pentru dizolvarea reziduului se folosesc:

$$2x + \frac{4}{3}y = \frac{45{,}45 \cdot 1{,}1 \cdot \frac{10{,}08}{100}}{63} \approx 0{,}08 \text{ moli } HNO_3. \qquad (4)$$

Se poate arăta că sistemul de 4 ecuații (1), (2), (3), (4), cu trei necunoscute (x, y, n) este compatibil determinat (vezi problema 12.–8), avînd soluțiile $x = 0{,}02$; $y = 0{,}03$; $n = 8$.
Formula hidratului este $Cu(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$.

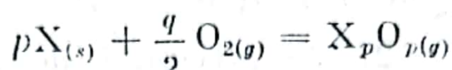
9. 1,75 g dintr-un element X reacționează cu 1,5 g element Y, numărul total al particulelor care au reacționat fiind $46{,}875 \cdot 10^{21}$. Elementul X se poate combina cu un volum oarecare de oxigen, obținîndu-se un volum egal de oxid gazos, în timp ce masa se dublează. Să se determine masele atomice ale elementelor X și Y și formula compusului lor. Numărul lui Avogadro este $6 \cdot 10^{23}$.

R. S. România 1974

R. Fie A_X și A_Y masa atomică a elementului X, respectiv Y. 1,75 g de X reprezintă $\frac{1{,}75}{A_X}$ at-g, iar 1,5 g de Y reprezintă $\frac{1{,}5}{A_Y}$ at-g. Conform legii lui Avogadro numărul particulelor care au reacționat este:

$$\mathcal{N}\left(\frac{1{,}75}{A_X} + \frac{1{,}5}{A_Y}\right) = 46{,}875 \cdot 10^{21} \qquad (1)$$

Arderea elementului X în oxigen se scrie :



$$pX_{(s)} + \frac{q}{2} O_{2(g)} = X_p O_{p(g)}$$

Rezultă : $$\frac{q}{2} = 1, \quad q = 2 \tag{2}$$

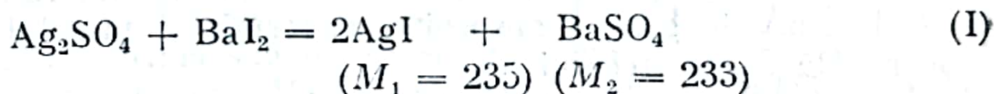
$$p \cdot A_X = 32 \cdot \frac{q}{2} \tag{3}$$

De unde $A_X = \frac{32}{p}$. Singura valoare naturală pe care o poate lua p astfel încît X să aparţină sistemului periodic este $p = 1$, $A_X = 32$, X = S (evident $A_X \neq 16$, X = oxigen este imposibil). Din (1) se obţine : $A_Y = 64$ (Y = Cu). Compusul elementelor X şi Y este CuS.

10. La 100 cm³ soluţie de Ag_2SO_4 s-a adăugat 100 cm³ soluţie de BaI_2 şi s-a format un precipitat de 21,09 g. Precipitatul se filtrează şi în filtrat se adaugă 120 cm³ soluţie 0,1*M* de $Pb(NO_3)_2$. În urma interacţiunii acestor substanţe rezultă 4,61 g precipitat. Să se determine concentraţia molară a soluţiilor iniţiale.

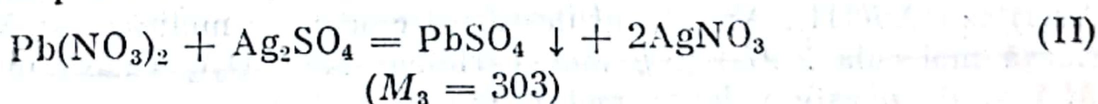
U.R.S.S. 1972

R. Dacă c_1, respectiv c_2 sînt concentraţiile molare ale soluţiilor de Ag_2SO_4, respectiv BaI_2, rezultă că 100 cm³ din aceste soluţii conţin $\frac{100}{1000} \cdot c_1 = 0{,}1 \cdot c_1$ moli Ag_2SO_4, respectiv $0{,}1 \cdot c_2$ moli BaI_2. Ambele substanţe care se obţin din reacţia :

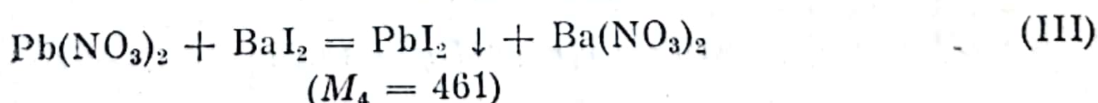


$$Ag_2SO_4 + BaI_2 = \underset{(M_1 = 235)}{2AgI} + \underset{(M_2 = 233)}{BaSO_4} \tag{I}$$

sînt insolubile şi prin urmare precipitatul care se obţine la amestecarea soluţiilor iniţiale este format din AgI + $BaSO_4$. Pe de altă parte, oricare din soluţiile de Ag_2SO_4 sau BaI_2 ar fi în exces, excesul rămas ar forma precipitat cu $Pb(NO_3)_2$:



$$Pb(NO_3)_2 + Ag_2SO_4 = \underset{(M_3 = 303)}{PbSO_4} \downarrow + 2AgNO_3 \tag{II}$$



$$Pb(NO_3)_2 + BaI_2 = \underset{(M_4 = 461)}{PbI_2} \downarrow + Ba(NO_3)_2 \tag{III}$$

a) *Ag_2SO_4 în exces faţă de BaI_2* ($c_1 > c_2$). Din cei $0{,}1 \cdot c_1$ moli Ag_2SO_4 numai $0{,}1 \cdot c_2$ se consumă în reacţia cu BaI_2, cu formarea a :

$$0{,}1 \cdot c_2(2\,M_1 + M_2) = 21{,}09 \text{ g precipitat AgI} + BaSO_4 \tag{1}$$

Excesul de $0{,}1(c_1 - c_2)$ moli formează :

$$0{,}1 \cdot (c_1 - c_2) M_3 = 4{,}61 \text{ g precipitat de } PbSO_4 \tag{2}$$

Din (1) și (2) rezultă $c_1 = 0{,}452$ moli/l ; $c_2 = 0{,}3$ moli/l

b) *BaI_2 în exces față de Ag_2SO_4* ($c_2 > c_1$). Se depun în acest caz :

$$0{,}1 \cdot c_1 \cdot (2M_1 + M_2) = 21{,}09\text{g precipitat de } AgI + BaSO_4 \qquad (3)$$

iar din exces :

$$0{,}1 \cdot (c_1 - c_2)M_4 = 4{,}61 \text{ g precipitat } PbSO_4 \qquad (4)$$

Rezultă $c_1 = 0{,}3$ moli/l și $c_2 = 0{,}4$ moli/l

Pentru a se putea determina cele două concentrații, trebuie ca $Pb(NO_3)_2$ să fie în cantitate echivalentă :

$$0{,}1 \cdot (c_1 - c_2) = 0{,}1 \cdot \frac{120}{1000} = 0{,}012$$

sau în exces :

$$0{,}1 \cdot (c_1 - c_2) < 0{,}012$$

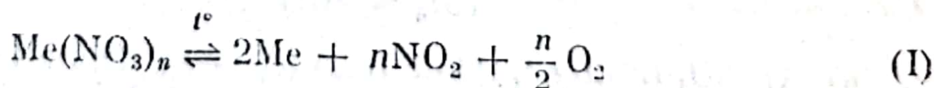
pentru a nu rămîne substanță neprecipitată (BaI_2 în cazul a) și Ag_2SO_4 în cazul b). Se observă ușor că sistemele (1), (2), (3) și (1'), (2'), (3') sînt incompatibile. Condiția (4) este respectată doar de sistemul (1), (2). Concentrațiile soluțiilor inițiale au fost deci $c_1 = 0{,}3$moli/l Ag_2SO_4 și $c_2 = 0{,}4$ moli/l BaI_2.

11. Prin încălzirea a 10,62 g amestec de azotat și carbonat al unui metal din grupa I a sistemului periodic se produce descompunerea sărurilor pînă la metal și se degajă 1,680 l (c.n.) de gaze. Amestecul gazos se barbotează într-o soluție de hidroxid alcalin, rămînînd în final 0,560 l (c.n.) de gaze neabsorbite. Determinați metalul și compoziția procentuală a amestecului.

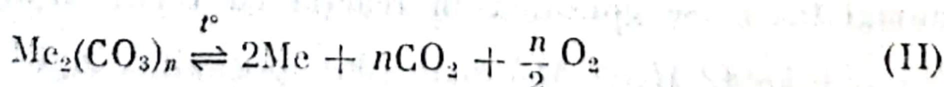
R. P. Bulgaria 1973

R. Este evident că metalul face parte din grupa I secundară, azotații alcalini dînd la încălzire azotații respectivi. Deoarece $Cu(NO_3)_2$ și $CuCO_3$ se descompun cu formare de CuO, rezultă că metalul poate fi Ag(I) sau Au(III). Amestecul de săruri conține x moli azotat $Me(NO_3)_n$ (masă moleculară M_1) și y moli carbonat $Me_2(CO_3)_n$ (masă moleculară M_2), unde n este valența metalului :

$$M_1x + M_2y = 10{,}62 \qquad (1)$$



$$Me(NO_3)_n \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} 2Me + nNO_2 + \frac{n}{2}O_2 \qquad (I)$$



$$Me_2(CO_3)_n \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} 2Me + nCO_2 + \frac{n}{2}O_2 \qquad (II)$$

$$V_{gaze} = 22{,}4\left[\left(n + \frac{n}{2}\right)x + \left(n + \frac{n}{2}\right)y\right] = 22{,}4 \cdot \frac{3}{2}n(x + y) = 1{,}68 \text{ l} \qquad (2)$$

NaOH absoarbe CO_2 și NO_2. Nu se absoarbe oxigenul:

$$V_{O_2} = 22{,}4 \cdot \frac{n}{2} \cdot (x + y) = 0{,}56 \text{ l} \qquad (3)$$

Se observă că ecuațiile (2) și (3) sînt identice: $n(x + y) = 0{,}05$. Există două posibilități de răspuns:

a) *metalul este Ag* ($n = 1$)

$$\begin{cases} 170x + 276y = 10{,}62 \\ x + y = 0{,}05 \end{cases} \qquad x = 0{,}03; \quad y = 0{,}02$$

$$AgNO_3\% = \frac{170x}{10{,}62} \cdot 100 = 48{,}02; \quad Ag_2CO_3\% = \frac{276y}{10{,}62} \cdot 100 = 51{,}97$$

b) *metalul este Au* ($n = 3$)

$$\begin{cases} 259x + 454y = 10{,}62 \\ 3(x + y) = 0{,}05 \end{cases} \qquad x \approx -0{,}015; \quad y \approx 0{,}032, \text{ imposibil.}$$

Amestecul a fost deci format din $AgNO_3$ și Ag_2CO_3.

12. Un nisip aurifer conține k procente de aur curat. După fiecare spălare se elimină p procente impurități și se pierd q procente de aur care se găsește în nisip. Cîte spălări trebuie făcute nisipului pentru ca numărul procentelor de aur pur în nisipul aurifer spălat să nu fie mai mic ca r?

R. Inițial sînt m kg nisip ce conține $m(1 - k)$ kg impurități și mk kg aur pur. La prima spălare se elimină $m(1 - k)p$ kg impurități și se pierd mkq kg de aur. Mai rămîn: $mk - mkq = mk(1 - q)$ kg, cu $m(1 - q) - m(1 - k)p = m(1 - k)(1 - p)$ kg impurități. Procesul decurge conform schemei din tabelul 9.

Tabelul 9

Numărul spălării	Aur pierdut	Aur rămas	Impurități eliminate	Impurități rămase
1	mkq	$mk(1 - q)$	$m(1 - k)p$	$m(1 - k)(1 - p)$
2	$mk(1 - q)q$	$mk(1 - q)^2$	$m(1 - k)(1 - p)p$	$m(1 - k)(1 - p)^2$
3	$mk(1 - q)^2q$	$mk(1 - q)^3$	$m(1 - k)(1 - p^2)p$	$m(1 - k)(1 - p)^3$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
n	$mk(1 - q)^{n-1}q$	$mk(1 - q)^n$	$m(1 - k)(1 - p)^{n-1}p$	$m(1 - k)(1 - p)^n$

Cantitatea totală de nisip rămas (Au + impurități) este: $m[(1 - k)(1 - p)^n + k(1 - q)^n]$ kg. Conținutul de aur al nisipului purificat trebuie să verifice condiția:

$$Au\% = \frac{k(1 - q)^n}{k(1 - q)^n + (1 - k)(1 - p)^n} \geq r$$

De unde:

$$n \geqslant \frac{\lg \dfrac{r(1-k)}{k(1-r)}}{\lg \dfrac{1-q}{1-p}}$$

(evident $p \gg k$, altfel spălarea ar fi nerentabilă). În cele de mai sus s-a lucrat pentru simplitate cu p, q, r, $k < 1$. Exprimînd în procente se obține:

$$n \geqslant \frac{\lg \dfrac{r(100-k)}{k(100-r)}}{\lg \dfrac{100-q}{100-p}}.$$

13. Un aliaj (amestec) topit de aur și cupru conține $q_1 = 75\%$ Au. Prin răcirea aliajului se separă $q_2 = 65{,}80\%$ din aurul aliajului. Partea rămasă din aliajul inițial constituie un eutectic. Determinați formula compusului intermetalic ce corespunde eutecticului.

R. Eutecticul este aliajul (amestecul) cu temperatura de topire cea mai scăzută. În m grame din aliajul inițial sînt $m \cdot \frac{q_1}{100}$ grame de aur și $m \cdot \frac{100-q_1}{100}$ grame de cupru. Cantitatea de aur ce se separă este $m \cdot \frac{q_1}{100} \cdot \frac{q_2}{100}$. Eutecticul va fi format prin urmare din întreaga cantitate de cupru aflată în aliajul inițial, $m \cdot \frac{100-q_1}{100}$ grame, și din cantitatea de aur nedepusă: $m \frac{q_1}{100} - m \frac{q_1}{100} \cdot \frac{q_2}{100} = m \cdot \frac{q_1}{100} \cdot \frac{100-q_2}{100}$ grame.

Fie Cu_xAu_y formula compusului. Rezultă, folosind schema obișnuită,

$$\frac{64x}{m(100-q_1)\cdot 10^{-2}} = \frac{197y}{mq_1(100-q_2)\cdot 10^{-4}}$$

De unde:

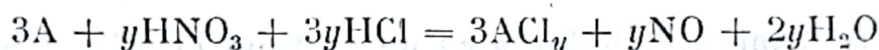
$$x = \frac{197}{64} \cdot \frac{100}{q_1} \cdot \frac{100-q_1}{100-q_2} \cdot y \approx 3y.$$

Deci formula eutecticului este Cu_3Au.

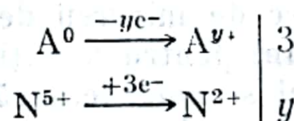
14. La calcinarea a 6,07 g substanță necunoscută A_xB_y se degajă un gaz sufocant B. Rămîn 3,94 g reziduu A ce nu se dizolvă în acizi sau baze, ci numai într-un anumit amestec de acizi cînd se degajă

0,448 l de gaz C, care se colorează imediat în contact cu aerul. Determinați prin calcul substanțele A_xB_y și C și scrieți ecuațiile reacțiilor.

R. Reziduul A este un metal nobil; amestecul acid ce-l poate dizolva este deci apa regală $HNO_3 \cdot 3HCl$. Gazul C este NO care în aer dă NO_2 roșu-brun. Fie M_A, respectiv M_B, masele atomice ale elementelor A și B, y și x fiind valențele lor. Ecuația dizolvării metalului A în apă regală este:



$$3A + yHNO_3 + 3yHCl = 3ACl_y + yNO + 2yH_2O$$



$$\left.\begin{array}{l} A^0 \xrightarrow{-ye^-} A^{y+} \\ N^{5+} \xrightarrow{+3e^-} N^{2+} \end{array}\right| \begin{array}{l} 3 \\ y \end{array}$$

$$\begin{array}{cc} A(g) & NO(l) \\ \left| \begin{array}{c} 3M_A \\ 3,94 \end{array} \right. & \left. \begin{array}{c} 22,4y \\ 0,448 \end{array} \right| \end{array} = 0\,;\quad M_A = 65,66 \cdot y$$

Pentru $y = 3$ se obține $M_A = 196,9$, deci A este aurul. Substanța A_xB_y conține 3,94 g Au și 2,13 g B. Se scrie legea echivalenților:

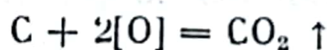
$$\frac{E_{Au}}{E_B} = \frac{3,97}{2,13};\quad E_B = 35,49 \quad (B = Cl,\ x = 1)$$

20. Fierul şi compuşii săi

1. La ce cantitate de fontă cu un conţinut de 3% carbon trebuie să se adauge 2 tone amestec de minereu de fier şi fier vechi cu 20% oxigen într-un cuptor Martin, pentru a obţine oţel cu un conţinut de 1% C? În cursul procesului se consideră că prin oxidarea carbonului se formează numai dioxid de carbon.

R. P. Ungară 1970

R. La 2 tone amestec de minereu de fier şi fier vechi $\left(\text{cu } 2 \cdot \frac{20}{100} = 0{,}4 \text{ tone oxigen}\right)$ trebuie să se adauge *m* tone fontă $\left(\text{cu } \frac{3}{100} m \text{ tone carbon}\right)$. În cursul procesului de elaborare a oţelului, carbonul din fontă reduce combinaţiile oxigenate ale fierului din minereul de fier şi din fierul vechi:



$$C + 2[O] = CO_2 \uparrow$$

În reacţia cu cele 0,4 tone oxigen se consumă numai $0{,}4 \cdot \frac{12}{32} = 0{,}15$ tone carbon şi se degajă 0,55 tone CO_2. Rămîn deci încă $\left(\frac{3}{100} m - 0{,}15\right)$ tone C nereacţionat, care se va regăsi în oţel. Masa totală a oţelului este: 2 t (minereu + fier vechi) + *m* t (fontă) — 0,55 t (masa CO_2) = $m + 1{,}45$. Oţelul conţine:

$$C\% = \frac{\frac{3}{100} m - 0{,}15}{m + 1{,}45} \cdot 100 = 1\,; \quad m = 8{,}225 \text{ t.}$$

2. O placă de fier cu masa cunoscută se introduce într-o soluţie de $CuSO_4$. După un anumit timp se scoate placa din soluţie, se spală cu apă, se usucă şi se cîntăreşte. Se constată că masa plăcii a crescut cu 0,5 g. Ce cantitate de cupru s-a depus şi cîţi atomi de cupru conţine această cantitate?

R. P. Ungară 1970

R. $Cu^{2+} + Fe = Fe^{2+} + Cu$. Fie x masa de Fe ce trece în soluție și y masa de Cu depusă :

$$y - x = 0,5 \qquad (1)$$

Conform reacției de mai sus rezultă egalitatea :

$$\frac{x}{y} = \frac{64}{56} \qquad (2)$$

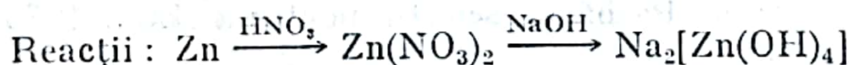
Din (1) și (2) rezultă $y = 4$; $x = 3,5$. În 4 g Cu $\left(\frac{4}{64} \text{ at-g}\right)$ sînt $\frac{4}{64}\mathcal{N} = \frac{4}{64} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 3,7643 \cdot 10^{22}$ atomi.

3. 9 g amestec de Zn și un oxid al fierului se împarte în două părți egale. Prima parte se dizolvă în HNO_3, din reacție eliberîndu-se NO. Soluția obținută se tratează cu NaOH în exces. Precipitatul format se filtrează și se încălzește la temperatură ridicată obținîndu-se o substanță cu masa de 3,17 g. A doua parte din amestec se tratează cu o soluție de HCl, rezultînd 0,56 l H_2. Determinați compoziția amestecului și scrieți ecuațiile proceselor descrise.

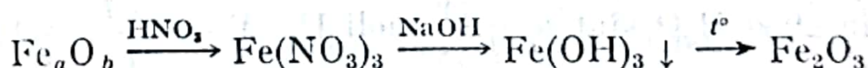
R. P. Bulgaria 1973

R. Fierul formează oxizii FeO, Fe_2O_3 și Fe_3O_4, cu formula generală Fe_aO_b și masa moleculară M. Amestecul inițial conține x at-g de Zn și y moli de Fe_aO_b :

$$65,5x + My = 9 \qquad (1)$$



Reacții : $Zn \xrightarrow{HNO_3} Zn(NO_3)_2 \xrightarrow{NaOH} Na_2[Zn(OH)_4]$



$$Fe_aO_b \xrightarrow{HNO_3} Fe(NO_3)_3 \xrightarrow{NaOH} Fe(OH)_3 \downarrow \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3$$

(HNO_3 concentrat are caracter oxidant, ducînd la transformarea Fe^{2+} în Fe^{3+}. Chiar dacă HNO_3 ar fi diluat, din reacție obținîndu-se $Fe(NO_3)_2$ din FeO sau un amestec de $Fe(NO_3)_2$ și $Fe(NO_3)_3$ din Fe_3O_4, la calcinarea în aer a hidroxizilor rezultă numai Fe_2O_3). În 3,17 g Fe_2O_3 sînt 2,219 g Fe.



$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

$$V_{H_2} = 22,4 \cdot \frac{x}{2} = 0,56 \ (x = 0,05) \qquad (2)$$

Într-o jumătate de amestec sînt deci $4,5 - 65,5 = 2,8625$ g oxid, ce conțin $2,8625 - 2,219 = 0,6435$ g oxigen.

$$\frac{E_{Fe}}{8} = \frac{2,219}{0,6435} ;$$

$E_{Fe} = 27{,}58$, ce corespunde aproximativ Fe(II). Formula oxidului este deci FeO, iar amestecul inițial conține :

$$Zn\% = \frac{65{,}5x}{9} \cdot 100 = 36{,}38 \text{ și restul FeO } (63{,}62\%)$$

4. Determinați configurația electronică a fierului în compusul chimic cu compoziția : 28% Fe, 24% S și 48% O.

R. Trebuie determinată formula substanței $Fe_xS_yO_z$ din care rezultă apoi valența fierului :

$$\frac{56x}{28} = \frac{32y}{24} = \frac{16z}{48}; \quad 6x = 4y = z$$

Formula cea mai simplă este $Fe_2S_3O_{12}$ sau $Fe_2(SO_4)_3$.

Fe^{3+} are structura electronică : $1s^2\ 2s^2p^6\ 3s^2p^6d^5$.

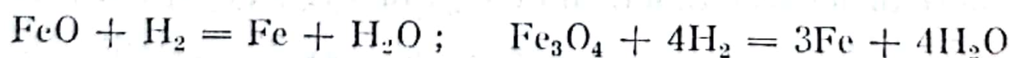
5. 100 g amestec de FeO și Fe_3O_4 se reduc cu H_2 la Fe și se obțin 29 g apă. a) care este volumul de H_2 consumat în timpul reducerii (la $p = 720$ mm Hg și $t = 17°C$) ? ; b) care este compoziția procentuală a amestecului de oxizi ? c) reducerea s-a efectuat în vase închise la 700°C. Calculați volumul minim de H_2 în condiții normale care trebuie utilizat, știind că la această temperatură echilibrul între Fe și FeO se stabilește pentru un raport de presiuni parțiale ale vaporilor de apă și H_2 egal cu 0,48.

Probă de selecție pentru O.I.Ch. 1973

R. a) în 29 g H_2O sînt $n = \frac{29}{18}$ moli H_2. $V = \frac{nRT}{p} = 40{,}492$ l H_2.

b) amestecul conține x moli FeO și y moli Fe_3O_4 :

$$72x + 252y = 100 \qquad (1)$$



$$FeO + H_2 = Fe + H_2O; \qquad Fe_3O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$$

La reducere se formează :

$$18(x + 4y) = 29 \text{ g de apă} \qquad (2)$$

Din (1) și (2) rezultă $x = 0{,}4683$, $y = 0{,}2857$.

$$FeO\% = \frac{72x}{100} \cdot 100 = 33{,}71; \quad Fe_3O_4\% = 232y = 66{,}28.$$

c) trebuie să se introducă inițial n' moli H_2, din care $n = \frac{29}{18}$ moli se consumă la reducere. Fracțiile molare ale amestecului final (H_2 + + H_2O) sînt :

$$x_{H_2} = \frac{n' - \frac{29}{18}}{n' - \frac{29}{18} + \frac{29}{18}} = \frac{n' - \frac{29}{18}}{n'} ; \quad x_{H_2O} = \frac{\frac{29}{18}}{n'}$$

deci presiunile parțiale sînt :

$$p_{H_2} = x_{H_2} \cdot P = \frac{n' - \frac{29}{18}}{n'} P ; \quad p_{H_2O} = \frac{\frac{29}{18}}{n'} P$$

(P fiind presiunea totală).

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \frac{\left(\frac{29/18}{n'}\right) P}{\left(\frac{n' - 29/18}{n'}\right) P} = \frac{29}{18n' - 29} = 0{,}48 ; \quad n' = \frac{29}{18} \cdot \frac{1{,}48}{0{,}48}$$

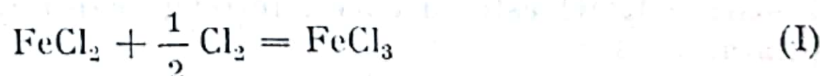
Volumul de H_2 necesar este : $22{,}4 \cdot \frac{29}{18} \cdot \frac{1{,}48}{0{,}48} = 111{,}274$ l.

6. Prin oxidarea cu clor gazos a unui amestec de $FeCl_2$ și $FeCl_3$, masa amestecului crește cu $q\%$. Prin reducerea aceluiași amestec cu H_2, care reduce fierul trivalent la fier divalent, în absența aerului, masa amestecului scade cu $q\%$. Să se determine valoarea lui q și să se calculeze compoziția % moli a amestecului.

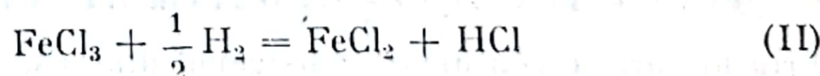
Olimpiadă 1978

R. 100 g amestec conține x moli $FeCl_2$ și y moli $FeCl_3$:

$$127x + 162{,}5y = 100 \qquad (1)$$



$$FeCl_2 + \frac{1}{2} Cl_2 = FeCl_3 \qquad (I)$$



$$FeCl_3 + \frac{1}{2} H_2 = FeCl_2 + HCl \qquad (II)$$

Creșterea masei amestecului se datorește, conform reacției (I), masei clorului cu care reacționează $FeCl_2$:

$$71 \cdot \frac{x}{2} = q \qquad (2)$$

Prin reacția (II) se pierde cîte un atom de clor din fiecare moleculă de $FeCl_3$:

$$35{,}5y = q \qquad (3)$$

Soluțiile sistemului (1), (2) și (3) sînt:

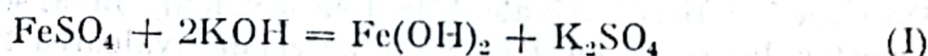
$$x = y = \frac{100}{289{,}5} = 0{,}345\,; \quad q = 12{,}26\%.$$

$$FeCl_2\% = FeCl_3\% = \frac{x}{x+y}\cdot 100 = 50(\%\ \text{moli}).$$

7. Într-un vas de 10 l umplut cu aer s-au introdus două pungi de polietilenă, conținînd 2 l soluție 2,89% calaican $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ($\rho = 1{,}05\ g/cm^3$) și respectiv 3 l soluție 0,4 M de KOH. Vasul s-a închis ermetic și s-a început o evaporare îndelungată, intensivă. Pungile s-au rupt și lichidele s-au amestecat. Ce presiune există în vas la sfîrșitul experienței? Care este compoziția molară a precipitatului obținut? (Presiunea de vapori a apei, volumul învelișului pungilor și schimbarea de volum a lichidului în cursul reacției se neglijează).

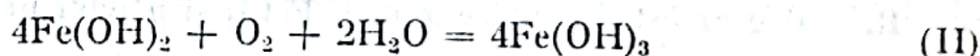
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Volumul de aer rămas în vas după introducerea pungilor este: 10 — 2 — 3 = 5 l, din care 1 l este oxigen, restul azot. În soluția de calaican sînt $2\,000 \cdot 1{,}05 \cdot \frac{2{,}89}{100} = 60{,}69$ g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,17 moli) ce cuprind 0,218 moli sare anhidră $FeSO_4$. În soluția de KOH sînt 1,2 moli KOH.



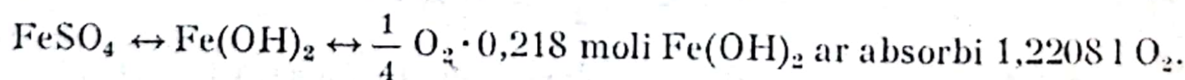
$$FeSO_4 + 2KOH = Fe(OH)_2 + K_2SO_4 \qquad (I)$$

La cald, în prezența aerului, $Fe(OH)_2$ trece în $Fe(OH)_3$ după ecuația:



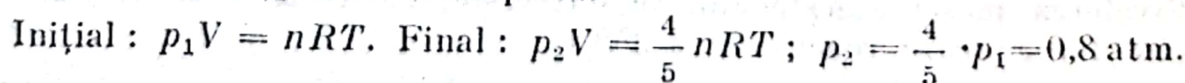
$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 \qquad (II)$$

Deoarece KOH este în exces, întreaga cantitate de $FeSO_4$ va fi precipitată.



$FeSO_4 \leftrightarrow Fe(OH)_2 \leftrightarrow \frac{1}{4}O_2 \cdot 0{,}218$ moli $Fe(OH)_2$ ar absorbi 1,2208 l O_2.

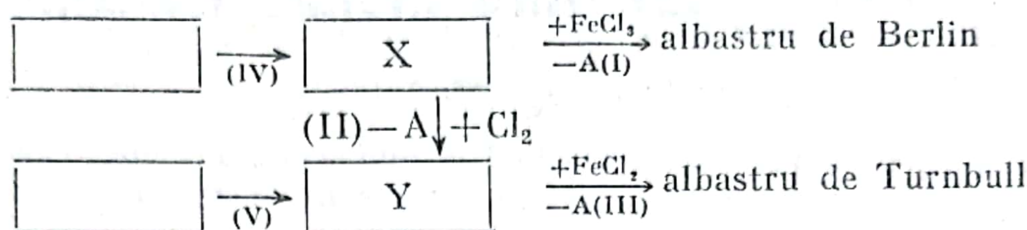
Prin urmare se consumă tot oxigenul din vas, (rămîne N_2) iar oxidarea $Fe(OH)_2$ la $Fe(OH)_3$ este incompletă.



Inițial: $p_1V = nRT$. Final: $p_2V = \frac{4}{5}nRT$; $p_2 = \frac{4}{5}\cdot p_1 = 0{,}8$ atm.

1 l O_2 ar oxida doar 0,1785 moli $Fe(OH)_2$. Precipitatul este deci format din 0,1785 moli $Fe(OH)_2$ și 0,2180 — 0,1785 = 0,0395 moli $Fe(OH)_3$. Cum $\frac{0{,}1785}{0{,}0395} \cong 4{,}5 = \frac{9}{2}$, rezultă că precipitatul are următoarea compoziție molară: $2Fe(OH)_2 \cdot 9Fe(OH)_3$.

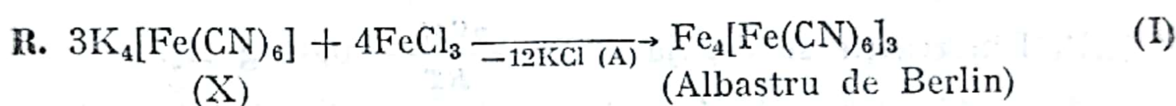
8. Se dă următoarea schemă-program:



a) Să se reprezinte prin ecuaţii chimice procesele (I), (II), (III) ale schemei, indicîndu-se care sînt compuşii X, Y şi A; b) să se propună pentru procesele (IV) şi (V) cîte o posibilitate de obţinere a compuşilor X şi Y; c) Cîţi cm³ de soluţie 0,1 *N* a compusului X sînt necesari pentru obţinerea a 100 cm³ soluţie 0,1 *M* de Y?

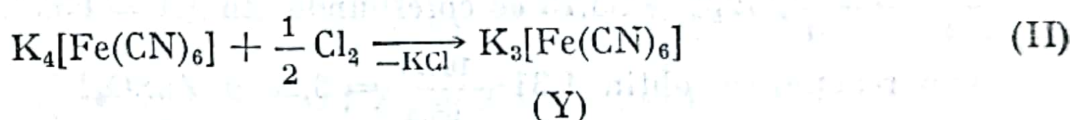
Probă de selecţie pentru O.I.Ch. 1972

R.



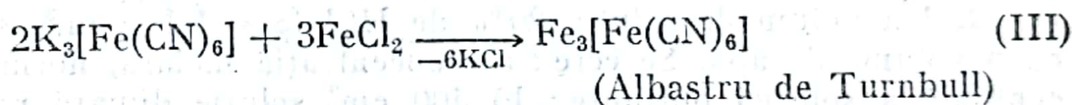
$$3K_4[Fe(CN)_6] + 4FeCl_3 \xrightarrow[-12KCl\ (A)]{} Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \quad (I)$$

(X) (Albastru de Berlin)



$$K_4[Fe(CN)_6] + \frac{1}{2}Cl_2 \xrightarrow[-KCl]{} K_3[Fe(CN)_6] \quad (II)$$

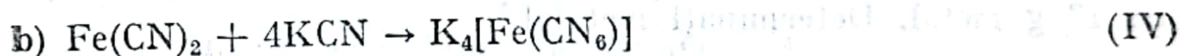
(Y)



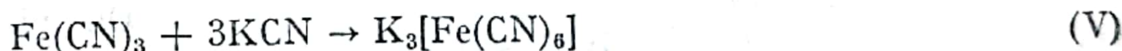
$$2K_3[Fe(CN)_6] + 3FeCl_2 \xrightarrow[-6KCl]{} Fe_3[Fe(CN)_6] \quad (III)$$

(Albastru de Turnbull)

b)

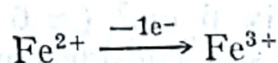


$$Fe(CN)_2 + 4KCN \rightarrow K_4[Fe(CN_6)] \quad (IV)$$

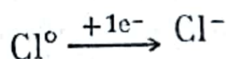


$$Fe(CN)_3 + 3KCN \rightarrow K_3[Fe(CN)_6] \quad (V)$$

c) analiza redox a reacţiei (II) este:



$$Fe^{2+} \xrightarrow{-1e^-} Fe^{3+}$$



$$Cl^{\circ} \xrightarrow{+1e^-} Cl^-$$

Fe^{2+} din $K_4[Fe(CN)_6]$ cedează un electron, deci $E_{K_4[Fe(CN)_6]} = \frac{M}{1} = M$.

Reacţia X → Y decurge mol la mol, deci vor fi necesari 100 cm³ soluţie 0,1 *N* (0,1 *M*) de $K_4[Fe(CN)_6]$.

9. Ce agenţi oxidanţi pot transforma ionul feros în ion feric? Discutaţi procesele redox pentru fiecare agent oxidant şi stabiliţi coeficienţii pe baza variaţiei numărului de oxidare.

Probă de selecţie pentru O.I.Ch. 1972

R. Oxigenul, halogenii, SO_3, HNO_3 şi HNO_2; H_2O_2 şi H_2PtCl_6 în mediu alcalin; $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ (sau K_2CrO_4) şi $NaClO_2$ în mediu acid; Ag(I), Hg(II), Ce(IV), H_2SeO_3. Vezi [8], p. 473 ş.u.

21. Alte metale tranziționale

1. La dizolvarea a 1,51 g dintr-un metal mai electropozitiv decît hidrogenul în H_2SO_4 diluat, se eliberează 0,48 l gaz, măsurat la 20°C și 1 atm. Care este metalul și cîte grame de sare anhidră se obțin?

R. P. Ungară 1970

R. Din reacție se degajă $m_{H_2} = \frac{pVM}{RT} = 0{,}04$ g H_2.

$\frac{E_{Me}}{1} = \frac{1{,}31}{0{,}04}$, $E_{Me} = 35{,}75$ ce corespunde Zn ($A = 65{,}5$).

Din reacție se obțin $1{,}31 \cdot \frac{161{,}5}{65{,}5} = 3{,}23$ g $ZnSO_4$.

2. Un volum de soluție 20% de HCl ($\rho = 1{,}1$ g/cm^3) se diluează cu 5 volume de apă. Se cere: a) concentrația molară, normală și procentuală a soluției obținute; b) 400 cm^3 soluție diluată reacționează cu 13 g metal. Determinați metalul.

Olimpiadă 1977

R. În 1 cm^3 soluție 20% sînt $1 \cdot 1{,}1 \cdot \frac{20}{100}$ g HCl. Prin diluare volumul soluției devine aproximativ 6 cm^3 ($\approx$ 6 g), soluția fiind suficient de diluată ca să ne permită să-i considerăm densitatea $\rho = 1$ g/cm^3:

$$c_p = \frac{1{,}1 \cdot \frac{20}{110}}{6} \cdot 100 = 3{,}66\,\% \; ; \; c_M = c_N = \frac{10\rho c_p}{M} = \frac{10 \cdot 3{,}66 \cdot 1}{36{,}5} \approx 1$$

b) $\frac{E_{Me}}{36{,}5} = \frac{13}{400 \cdot \frac{36{,}5}{1\,000}}$; $E_{Me} = 32{,}5$, ce corespunde Zn ($A = 65$).

3. Propuneți 3—4 procedee cu ajutorul cărora se poate accelera reacția dintre zinc și acid sulfuric.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. a) Creșterea temperaturii; b) mărirea suprafeței de contact dintre reactanți (divizarea zincului sub formă de pulbere, agitarea soluției); c) creșterea concentrației reactanților; d) adăugarea cîtorva

picături dintr-o soluție de sare a unui metal mai puțin activ decît zincul (Cu, Hg, Pb, Cd ș.a.). De exemplu, cuprul se depune pe zinc:



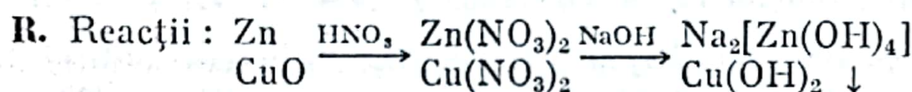
$$Zn + Cu^{2+} = Cu + Zn^{2+}$$

formînd o pilă galvanică Zn-Cu. Hidrogenul se va degaja pe Cu, iar Zn va trece mai repede în soluție.

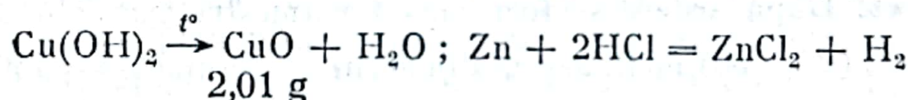
4. 8,50 g amestec de Zn și CuO s-a împărțit în două părți egale. Una a fost prelucrată cu exces de HNO_3 diluat. În soluția obținută s-a adăugat o soluție de NaOH, precipitatul format a fost filtrat, spălat cu o soluție de bază și apă, apoi calcinat, rezultînd 2,01 g reziduu. Jumătatea cealaltă a amestecului a fost tratată cu exces de HCl diluat și s-au degajat 0,56 l gaz (c.n.). Explicați rezultatul cantitativ al experienței și determinați compoziția procentuală a amestecului.

Olimpiadă U.R.S.S.[1]

R. Reacții:



$$\begin{matrix} Zn \\ CuO \end{matrix} \xrightarrow{HNO_3} \begin{matrix} Zn(NO_3)_2 \\ Cu(NO_3)_2 \end{matrix} \xrightarrow{NaOH} \begin{matrix} Na_2[Zn(OH)_4] \\ Cu(OH)_2 \downarrow \end{matrix}$$



$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} \underset{2,01\ g}{CuO} + H_2O\ ;\ Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

Amestecul conține x at-g Zn și y moli CuO:

$$65,5x + 80y = 4,25 \qquad (1)$$

Reziduul obținut la calcinare este CuO:

$$80y = 2,01 \qquad (2)$$

$$V_{H_2} = 22,4x = 0,56\ l \qquad (3)$$

Din (2) și (3) se obține $y = 25,125 \cdot 10^{-3}$ și $x = 25 \cdot 10^{-3}$, care nu verifică (1). O explicație posibilă a incompatibilității sistemului (1), (2) și (3) ar fi prezența impurităților stabile, inactive (ecuația (1) nu mai este adevărată). Amestecul inițial ar fi format în acest caz din:

$$CuO\% = \frac{80y}{4,25} \cdot 100 = \frac{2,01}{4,25} \cdot 100 = 47,29\ ;\ Zn\% = \frac{65,5x}{4,25} \cdot 100 = 38,52\ ;$$

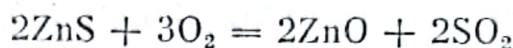
$$Impurități\ \% = \frac{(4,25 - 2,01 - 1,637)}{4,25} \cdot 100 = 14,17.$$

5. 1,9512 kg ZnS și 4,79928 kg FeS_2 au fost amestecate cu carbon astfel încît să existe proporția atomică Zn : Fe : C = 2 : 4 : 1 și arse într-un curent de aer. În produsele gazoase obținute s-a constatat că la un mol SO_2 revin 0,5 moli O_2.

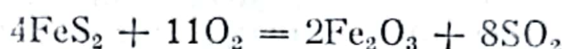
a) indicați ecuația stoichiometrică a întregului proces;
b) calculați volumul de aer (c.n.) utilizat în acest proces.

R. P. Polonă 1978

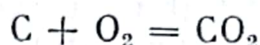
R. a) În 1,9512 kg ZnS sînt $\frac{1,9512}{97,5} = 20,012 \cdot 10^{-3}$ kmoli ZnS ($\approx$ 20 moli) ce conțin 20 at-g de Zn. În 4,7998 kg FeS_2 sînt $\frac{4,79928}{120} = 39,994 \cdot 10^{-3}$ kmoli FeS_2 ($\approx$ 40 moli), ce conțin 40 at-g Fe. Pentru a exista raportul atomic Zn : Fe : C = 2 : 4 : 1, trebuie să se adauge peste sulfuri $\frac{40}{4} = 10$ at-g C. Reacții:



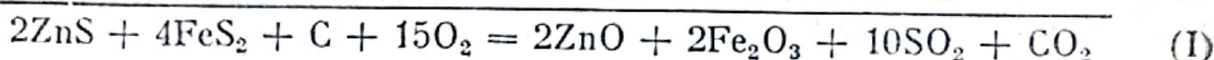
$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$



$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$



$$C + O_2 = CO_2$$



$$2ZnS + 4FeS_2 + C + 15O_2 = 2ZnO + 2Fe_2O_3 + 10SO_2 + CO_2 \qquad (I)$$

b) În reacția globală (I) se consumă $15 \cdot \frac{100}{20} \cdot 10 = 750$ moli aer, rezultînd $10 \cdot 10 = 100$ moli SO_2 și 10 moli CO_2. În proces se introduc x moli aer în exces. După ardere se formează un amestec gazos format din excesul de aer, $(x - 750)$ moli, azotul din aerul consumat $\left(\frac{80}{100} \cdot 750 = 600 \text{ moli}\right)$, SO_2 și CO_2. Rezultă raportul:

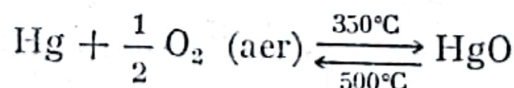
$$\frac{n_{SO_2}}{n_{O_2}} = \frac{100}{\frac{20}{100}(x - 750)} = \frac{1}{0,5};\ x = 1\,000 \text{ moli}$$

S-au introdus în proces 22,4 Nm^3 de aer.

6. Ce cantitate de oxigen și cum se poate obține, avînd la dispoziție 2 g mercur?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Prin încălzirea Hg în aer la 350°C se obține oxidul roșu de mercur, care la 500°C se descompune în elemente:



$$Hg + \frac{1}{2} O_2 \text{ (aer)} \underset{500°C}{\overset{350°C}{\rightleftarrows}} HgO$$

Se obțin astfel $0,5 \cdot 10^{-2}$ moli O_2 (0,16 g).

7. Amestecul oxizilor a două elemente aflate în grupa a II-a a sistemului periodic s-a încălzit pînă la încetarea eliberării de gaz, apoi conținutul vasului s-a solubilizat într-un exces de HNO_3 diluat. S-au degajat 1,12 l gaz (c.n.). Soluția obținută nu colorează flacăra becului în nuanțe de roșu, iar prin acțiunea unui exces de soluție de $(NH_4)_2SO_4$

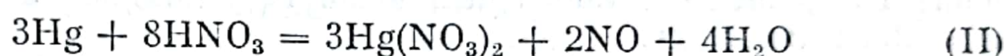
se depun 5,8375 g precipitat insolubil în HCl diluat. Determinați conținutul procentual al amestecului de oxizi, dacă se cunoaște suplimentar că soluția nu impresionează o peliculă fotografică.

Olimpiadă U.R.S.S.

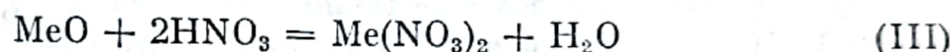
R. Grupa a 2-a a sistemului periodic cuprinde elementele: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Zn, Cd și Hg. Dintre oxizii acestor elemente, numai HgO se descompune la încălzire cu degajare de oxigen; deci unul din componentele amestecului este HgO. Reacții:



$$HgO \rightarrow Hg + \frac{1}{2}O_2 \qquad (I)$$



$$3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O \qquad (II)$$



$$MeO + 2HNO_3 = Me(NO_3)_2 + H_2O \qquad (III)$$



$$Me(NO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4 = MeSO_4 \downarrow + 2NH_4NO_3 \qquad (IV)$$

Culoarea flăcării indică absența Sr^{2+} și a Ca^{2+}, care ar fi colorat-o în roșu-carmin, respectiv roșu-cărămiziu. Amestecul nu conține Ra, deoarece acesta, prin proprietățile sale radioactive, ar fi dus la înnegrirea peliculei fotografice. Dintre cationii rămași (Be^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}) numai Ba^{2+} formează un sulfat insolubil în apă și HCl. Deci amestecul inițial conține x moli HgO și y moli BaO. Din reacțiile (I) și (II) se obțin:

$$22{,}4\frac{2x}{3} = 1{,}12 \text{ l NO}; \; x = 0{,}075.$$

Din reacțiile (III) și (IV) (Me = Ba) se obțin: $y = \frac{5{,}8375}{233{,}5} = 0{,}025.$

Amestecul de oxizi conține: 80,84% HgO și 19,15% BaO.

Observație. Amestecul mai poate fi format și din Hg_2O_2 + BaO.

8. Se dă un metal. Unul din oxizii metalului conține $q_1 = 22{,}55\%$ oxigen, iar un altul conține $q_2 = 50{,}48\%$ oxigen. Care este masa atomică a metalului?

Olimpiada Internațională de Chimie 1970

R. Formulele oxizilor metalului Me (cu masa atomică A) sînt: Me_2O_x și respectiv Me_2O_y ($x, y \in \mathbf{N}$). Valența față de oxigen este maxim 8:

$$1 \leqslant x, y \leqslant 8 \qquad (1)$$

Se scrie legea echivalenților pentru cei doi oxizi:

$$\frac{E_1}{8} = \frac{100 - q_1}{q_1}; \qquad E_1 = \frac{8(100 - q_1)}{q_1} = \frac{A}{x} \qquad (2)$$

$$\frac{E_2}{8} = \frac{100 - q_2}{q_2}; \qquad E_2 = \frac{8(100 - q_2)}{q_2} = \frac{A}{y} \qquad (3)$$

Din (2) și (3) rezultă :

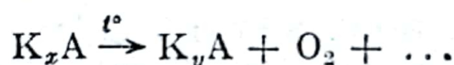
$$y = \frac{q_2(100 - q_1)}{q_1(100 - q_2)}\, x \cong 3{,}5 \cdot x = \frac{7}{2} \cdot x \qquad (4)$$

Singurele numere naturale care verifică relațiile (1) și (4) sînt $x = 2$ și $y = 7$. Rezultă $A = E_1 x = 55{,}11$ (Me = Mn). Formulele oxizilor sînt $Mn_2O_2 = MnO$ și Mn_2O_7.

9. Prin încălzirea unei sări de potasiu se degajă oxigen, iar ca reziduu se obține o altă sare de potasiu, al cărei anion are o compoziție identică cu cel al sării inițiale, dar o sarcină diferită. Care sînt cele două săruri, dacă conținutul de potasiu în prima este de 26,69%, iar în a doua de 39,59% ?

R. P. Bulgaria 1973

R. Reacția care are loc este de tipul următor :



$$K_xA \xrightarrow{t^\circ} K_yA + O_2 + \ldots$$

în care A este un anion oxigenat, x și y sarcinile anionului. Se notează cu E și respectiv E' echivalentul anionului inițial și respectiv a celui final :

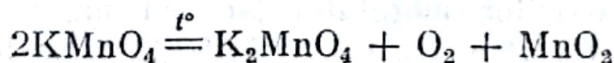
$$\frac{E}{39} = \frac{75{,}32}{24{,}68}; \qquad E \cong 119 = \frac{M_A}{x}$$

$$\frac{E'}{39} = \frac{60{,}41}{39{,}59}; \qquad E' \cong 59{,}5 = \frac{M_A}{y};$$

$$\frac{E}{E'} = \frac{y}{x} = \frac{2}{1}$$

Echivalenții sărurilor de potasiu (vezi problema 2.3-8 sînt) :
— pentru $K_xA : E_I = E_K + E_A = 39 + 119 = 158$;
— pentru $K_KA : E_2 = E_K + E'_A = 39 + 59{,}5 = 98{,}5$.

Dintre sărurile de K care se descompun cu degajare de O_2 : $KClO_n$, $KMnO_4$, KNO_3 etc., numai $KMnO_4$ corespunde datelor problemei :



$$2KMnO_4 \overset{t^\circ}{=} K_2MnO_4 + O_2 + MnO_2$$

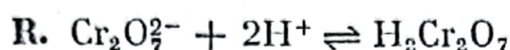
10. Unul din oxizii unui metal necunoscut conține 31% oxigen, altul 52% metal. Care este acest metal ? Sub forma căror combinații și împreună cu care alte elemente urmează să fie căutat în natură ? Dați un răspuns motivat.

Olimpiadă U.R.S.S.

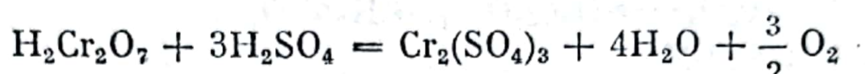
R. Se procedează ca la problema 21-8. Se obține $A_{Me} = 52$. Formulele oxizilor sînt Cr_2O_3, respectiv CrO_3.

11. Sulfatul de crom (III) poate fi obţinut prin interacţia soluţiilor a doi, chiar trei acizi. Scrieţi ecuaţiile corespunzătoare pentru fiecare caz. Cum se obţine din sulfatul de crom (III) una din substanţele iniţiale ?

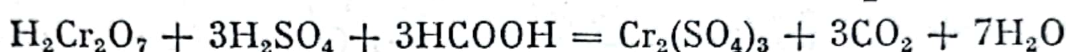
Olimpiadă U.R.S.S.

R. 

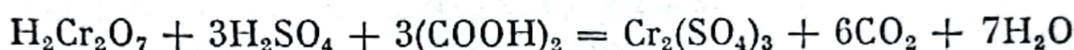
$$Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2Cr_2O_7$$



$$H_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + \frac{3}{2}O_2$$



$$H_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 + 3HCOOH = Cr_2(SO_4)_3 + 3CO_2 + 7H_2O$$



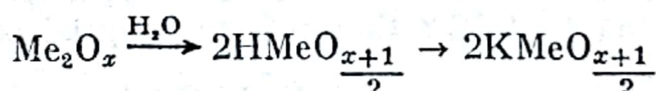
$$H_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 + 3(COOH)_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 6CO_2 + 7H_2O$$

12. Oxidul superior al unui metal este formal anhidrida unui acid monobazic, a cărui sare de potasiu conţine $q = 24{,}68\%$ K. Determinaţi metalul şi deduceţi formula sării.

R. Fie A masa atomică a metalului Me de valenţă x. Este vorba evident de un metal tranziţional, care prezintă proprietăţi nemetalice în stările de oxidare superioare. Valenţa maximă este de obicei egală cu numărul grupei. Analizînd caracterul electrochimic al metalelor tranziţionale, excludem posibilitatea ca metalul să facă parte din subgrupele $1 - b$, $2 - b$, $3 - b$ care au caracter metalic accentuat. Formula oxidului este Me_2O_x ($x \in \mathbf{N}$), valenţa faţă de oxigen este maxim 8. Ţinînd seama şi de considerentele de mai sus, rezultă :

$$4 \leqslant x \leqslant 8 \qquad (1)$$

Procesul ar putea fi, formal, următorul :



$$Me_2O_x \xrightarrow{H_2O} 2HMeO_{\frac{x+1}{2}} \rightarrow 2KMeO_{\frac{x+1}{2}}$$

În formula sării $KMeO_{\frac{x+1}{2}}$, $\frac{x+1}{2}$ trebuie să fie un număr întreg. Deci x trebuie să fie un număr impar : $x = 2n + 1$, ($n = 0, 1, 2, 3$). Ţinînd seama de (1), rezultă că x poate lua valorile $x = 5$ sau $x = 7$. Sarea conţine :

$$K\% = \frac{39}{39 + A + 8(x+1)} \cdot 100 = q, \text{ de unde } A = 111 - 8x$$

— $x = 5$, $A = 71$, imposibil

— $x = 7$, $A = 55$, Me = Mn. Oxidul superior al manganului este Mn_2O_7 iar sarea de potasiu este $KMnO_4$.

13. Oxidul superior al unui element $\mathcal{R}$ este anhidrida unui acid dibazic, a cărei sare de potasiu conţine $q = 26{,}53\%$ K. Determinaţi elementul $\mathcal{R}$ şi deduceţi formula sării.

R. Formula oxidului este $\mathcal{R}_2O_x$ şi el poate fi format:

— de un nemetal (deci de un element din grupele IV, V, VI sau VII) pentru care valenţa maximă faţă de oxigen este egală cu numărul grupei

$$4 \leqslant x \leqslant 8 \qquad (1)$$

— de un metal tranziţional (se ţine seama de raţionamentul de la problema precedentă), $4 \leqslant x \leqslant 8$

Procesul ar fi: $\mathcal{R}_2O_x \xrightarrow{H_2O} H_2\mathcal{R}_2O_{x+1} \rightarrow K_2\mathcal{R}_2O_{x+1}$

Sarea $K_2\mathcal{R}_2O_{x+1}$ conţine:

$$K\% = \frac{2\cdot 39}{78 + 2A + 16(x+1)} \cdot 100 = q, \qquad (2)$$

de unde

$$x = \frac{39 - 47q - Aq}{8q} \qquad (3)$$

Relaţiei (3) i se pune condiţia (1)

$$4 \leqslant \frac{39 - 47q - Aq}{8q} \leqslant 8$$

$$36 \leqslant A \leqslant 68 \qquad (4)$$

Elementele care ar putea verifica (4) sînt: Ti, V, Cr, Mn. Dintre acestea numai cromul formează un acid dibazic în cea mai înaltă treaptă de valenţă ($H_2Cr_2O_7$). În celelalte cazuri se obţin următorii compuşi: $TiO_2 \rightarrow H_2TiO_4$, $V_2O_5 \rightarrow HVO_3$, $Mn_2O_7 \rightarrow HMnO_4$. Formula sării este $K_2Cr_2O_7$ — dicromatul de potasiu.

14. Ce cantitate de cristale de $NiCl_2\cdot 6H_2O$ se obţin prin dizolvarea a 170 g Ni în 500 cm³ soluţie 36% de HCl ($\rho = 1,18$ g/cm³) şi răcirea soluţiei pînă la 10°C? Concentraţia soluţiei saturate de $NiCl_2$ la 10°C este 36%.

R. P. Bulgaria 1973



R. $Ni + 2HCl = NiCl_2 + H_2\uparrow \qquad (I)$

Cei $500\cdot 1,18\,\frac{36}{100}\cdot\frac{1}{36,5} = 5,819$ moli HCl sînt în exces faţă de cantitatea stoichiometrică necesară pentru dizolvarea a $\frac{170}{59} = 2,881$ at-g Ni. Conform reacţiei (I), se obţin 2,881 moli NiCl şi 2,881 moli H. Masa soluţiei de $NiCl_2$ rezultată este:

$m_{Ni} + m_{soluţie\ HCl} - m_{H_2} = 170 + 500\cdot 1,18 - 2\cdot 2,881 = 754,2372$ g.

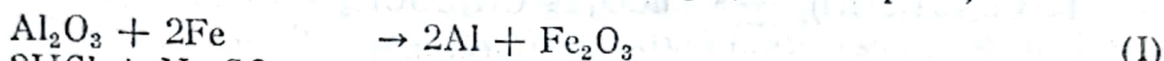
După depunerea a x moli $NiCl_2\cdot 6H_2O$ rămîn $(754,2372 - 238x)$ g soluţie saturată, ce conţine $(2,881 - x)$ moli $NiCl_2$. Procentual:

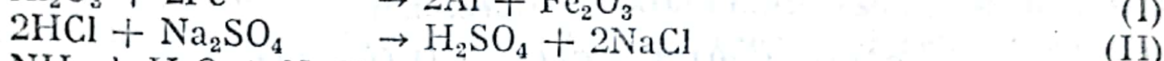
$$NiCl_2\% = \frac{130(2,881 - x)}{754,2372 - 238x}\cdot 100 = 36;\ x = 2,3241.$$

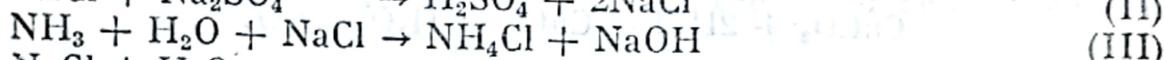
Se depun $238x = 553,1358$ g $NiCl_2\cdot 6H_2O$.

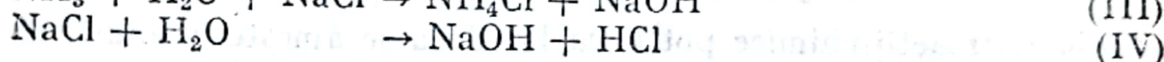
22. Reacţii chimice

1. Care din ecuaţiile de mai jos sînt greşite? Explicaţii.


$Al_2O_3 + 2Fe \rightarrow 2Al + Fe_2O_3$ (I)


$2HCl + Na_2SO_4 \rightarrow H_2SO_4 + 2NaCl$ (II)

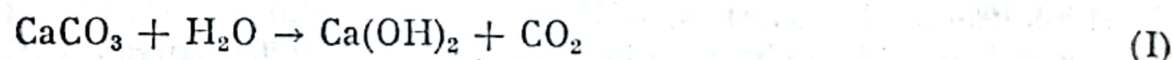

$NH_3 + H_2O + NaCl \rightarrow NH_4Cl + NaOH$ (III)

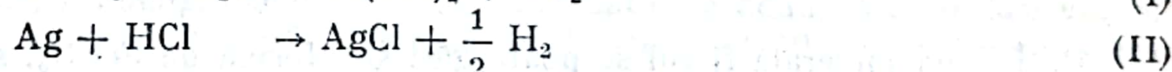

$NaCl + H_2O \rightarrow NaOH + HCl$ (IV)

Admitere Institutul Politehnic Bucureşti 1971

R. Toate ecuaţiile sînt greşite (decurg spontan de la dreapta la stînga). (I) — afinitatea pentru oxigen a aluminiului este mai mare decît a fierului (explicarea procedeului aluminotermic). (II) — HCl şi H_2SO_4 fiind acizi aproximativ de aceeaşi tărie, s-ar stabili un echilibru. Deoarece HCl este volatil, la încălzire se degajă din soluţie, şi echilibrul se deplasează complet spre stînga. (III) — Analog cu (II), NH_3 se degajă din soluţie. (IV) — NaCl nu hidrolizează.

2. Care din ecuaţiile de mai jos sînt greşite? Explicaţii.


$CaCO_3 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + CO_2$ (I)


$Ag + HCl \rightarrow AgCl + \frac{1}{2} H_2$ (II)


$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2$ (III)

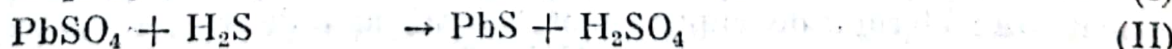

$Cu_2S + O_2 \rightarrow 2Cu + SO_2$ (IV)

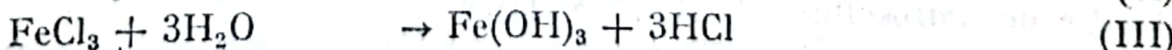
Admitere Institutul Politehnic Bucureşti 1971

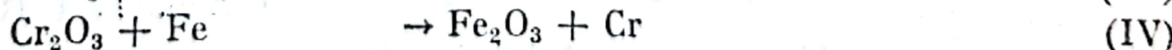
R. Toate ecuaţiile sînt greşite.

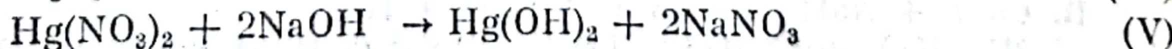
3. Care din ecuaţiile de mai jos sînt greşite? Explicaţii.

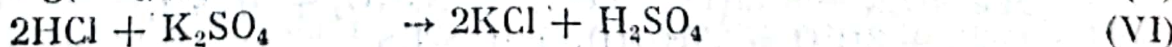

$Na_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2NaOH$ (I)


$PbSO_4 + H_2S \rightarrow PbS + H_2SO_4$ (II)


$FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl$ (III)


$Cr_2O_3 + Fe \rightarrow Fe_2O_3 + Cr$ (IV)


$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Hg(OH)_2 + 2NaNO_3$ (V)

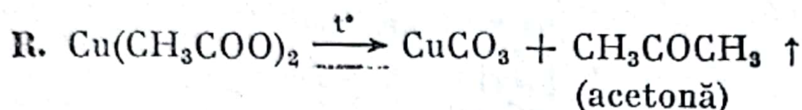

$2HCl + K_2SO_4 \rightarrow 2KCl + H_2SO_4$ (VI)

Olimpiadă 1973

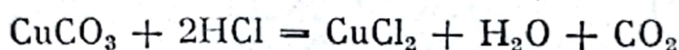
R. Sînt greşite (I), (II) şi (VI). (II) — Precipitatul alb de $PbSO_4$ poate trece totuşi sub acţiunea H_2S în PbS neagră, mai puţin solubilă ($P_{PbSO_4} = 2 \cdot 10^{-8}$, $P_{PbS} = 1 \cdot 10^{-29}$). (III) — Reacţia este posibilă în ambele sensuri. $Fe(OH)_3$ este solubil în HCl, însă $FeCl_3$ formată hidrolizează la şedere $Fe(OH)_3$, insolubilă în apă.

4. Prin calcinarea în eprubetă a acetatului de cupru se depune pe pereţi un strat insolubil în apă. Cum se poate acesta solubiliza ?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. 

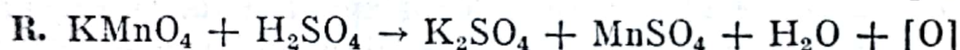
$$Cu(CH_3COO)_2 \xrightarrow{t^\circ} CuCO_3 + CH_3COCH_3 \uparrow \quad \text{(acetonă)}$$



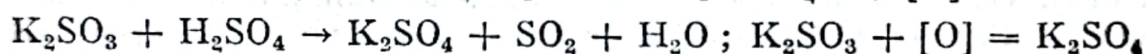
$$CuCO_3 + 2HCl = CuCl_2 + H_2O + CO_2$$

5. Ce reacţii chimice pot avea loc dacă se amestecă soluţii de permanganat de potasiu, sulfit de potasiu şi acid sulfuric ?

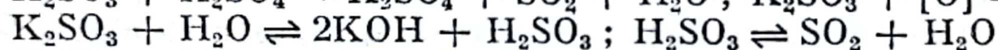
Olimpiadă U.R.S.S.

R. 

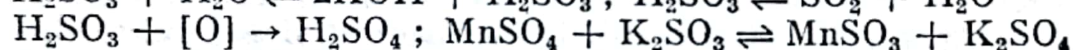
$$KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + [O]$$



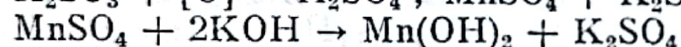
$$K_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + SO_2 + H_2O \; ; \; K_2SO_3 + [O] = K_2SO_4$$



$$K_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2KOH + H_2SO_3 \; ; \; H_2SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + H_2O$$



$$H_2SO_3 + [O] \rightarrow H_2SO_4 \; ; \; MnSO_4 + K_2SO_3 \rightleftharpoons MnSO_3 + K_2SO_4$$

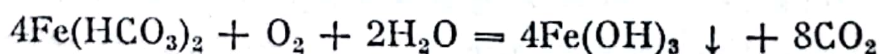


$$MnSO_4 + 2KOH \rightarrow Mn(OH)_2 + K_2SO_4$$

6. Dacă se lasă să stea apele minerale feruginoase, din ele se separă un precipitat. Cum se poate evita acest fenomen ? Explicaţi procesele care au loc.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. În apa minerală fierul se poate găsi sub formă de $FeCO_3$, solubil în apa acidulată, sau, ceea ce este mai probabil, sub formă de bicarbonat solubil $Fe(HCO_3)_2$. Dacă în sticla cu apă minerală feruginoasă se introduce aer, sub acţiunea oxigenului din aer are loc separarea hidroxidului feric :



$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 \downarrow + 8CO_2$$

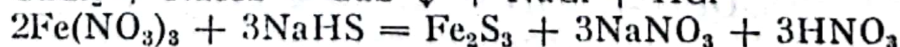
Pentru a împiedica formarea precipitatului, sticlele trebuie astupate etanş, pentru a se împiedica pătrunderea aerului.

7. Ce reacţii chimice pot avea loc dacă la fiecare din soluţiile apoase următoare : clorură de cupru, azotat feric, apă de var, se adaugă o soluţie de hidrosulfură de sodiu NaHS ?

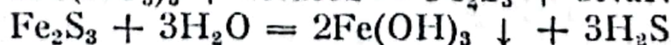
Olimpiadă U.R.S.S.

R. 

$$CuCl_2 + NaHS = CuS \downarrow + NaCl + HCl$$



$$2Fe(NO_3)_3 + 3NaHS = Fe_2S_3 + 3NaNO_3 + 3HNO_3$$



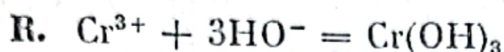
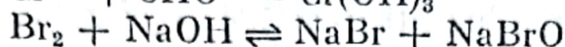
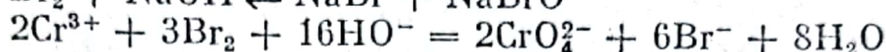
$$Fe_2S_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 \downarrow + 3H_2S$$



$$Ca(OH)_2 + 2NaHS = Ca(HS)_2 + 2NaOH$$

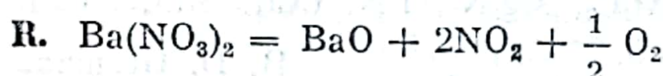
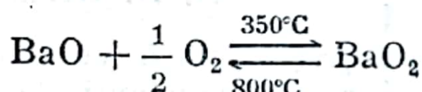
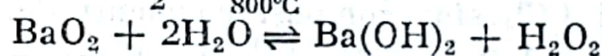
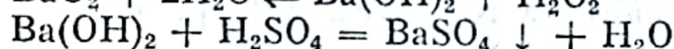
8. Ce reacţii chimice au loc dacă se amestecă soluţii de sodă caustică, clorură de crom (III) şi apă de brom? Scrieţi ecuaţiile reacţiilor posibile.

Olimpiadă U.R.S.S.

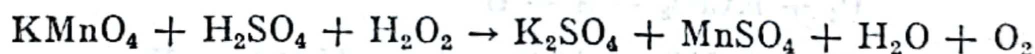
R. 
$$Cr^{3+} + 3HO^- = Cr(OH)_3$$

$$Br_2 + NaOH \rightleftharpoons NaBr + NaBrO$$

$$2Cr^{3+} + 3Br_2 + 16HO^- = 2CrO_4^{2-} + 6Br^- + 8H_2O$$

9. O cantitate de azotat de bariu se calcinează iar produsele de descompunere se răcesc încet într-un curent de oxigen. Substanţa rezultată în timpul răcirii lente se adaugă la o soluţie de H_2SO_4, precipitatul se filtrează şi la filtrat se adaugă o picătură dintr-o soluţie de $KMnO_4$. Ce se va observa în această situaţie? Scrieţi ecuaţiile reacţiilor posibile şi daţi explicaţiile necesare.

Olimpiadă U.R.S.S.

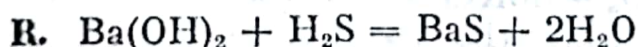
R. 
$$Ba(NO_3)_2 = BaO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

$$BaO + \frac{1}{2}O_2 \underset{800°C}{\overset{350°C}{\rightleftharpoons}} BaO_2$$

$$BaO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Ba(OH)_2 + H_2O_2$$

$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + H_2O$$

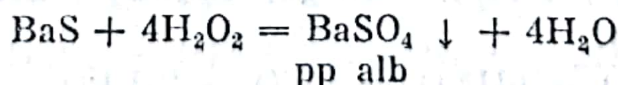
Ultimul filtrat conţine H_2O_2 care va produce decolorarea soluţiei de $KMnO_4$:

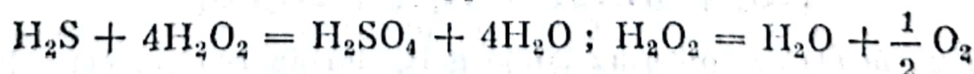

$$KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + O_2$$

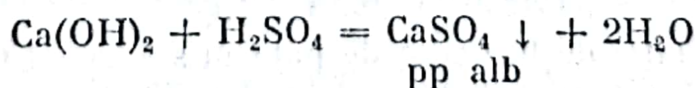
10. Printr-o soluţie 5% de $Ba(OH)_2$ se trece un curent de H_2S, pînă la saturarea soluţiei. Soluţia obţinută s-a adăugat la acelaşi volum de apă oxigenată 30%, iar amestecul este lăsat 10 zile la temperatura camerei. La sfîrşit se filtrează pentru a separa precipitatul şi în filtrat se adaugă o cantitate de apă de var. Ce se va observa în acet caz? Explicaţi procesele, scrieţi ecuaţiile reacţiilor corespunzătoare.

U.R.S.S. 1972

R. 
$$Ba(OH)_2 + H_2S = BaS + 2H_2O$$
(în apă rămîne dizolvată o cantitate de H_2S)


$$BaS + 4H_2O_2 = \underset{\text{pp alb}}{BaSO_4 \downarrow} + 4H_2O$$


$$H_2S + 4H_2O_2 = H_2SO_4 + 4H_2O\ ;\ H_2O_2 = H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

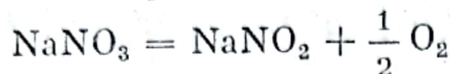

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = \underset{\text{pp alb}}{CaSO_4 \downarrow} + 2H_2O$$

11. Amestecul format din trei săruri solubile în apă ale unora acizi a fost calcinat şi apoi tratat cu apă şi acid azotic concentrat. Prin acţiunea apei s-a dizolvat numai o substanţă, iar acidul azotic le dizolvă

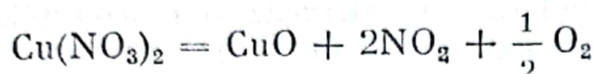
pe celelalte două. Tratarea produselor de reacţie cu HCl nu duce la completa lor solubilizare. Ce substanţe pot intra în compoziţia amestecului iniţial? Analizaţi variantele posibile de răspuns.

Olimpiadă U.R.S.S.

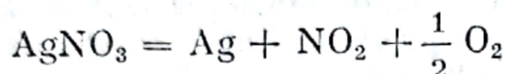
R. Pot fi, pe lîngă alte posibilităţi, reacţiile:



$$NaNO_3 = NaNO_2 + \frac{1}{2}O_2$$



$$Cu(NO_3)_2 = CuO + 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$



$$AgNO_3 = Ag + NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

12. Stabiliţi şi motivaţi care din substanţele următoare hidrolizează în prezenţa unei soluţii apoase de hidroxid de potasiu: $NaNH_2$, CaH_2, SiC, CaC_2, Al_4C_3, Mg_3N_2, BN, CCl_4, $SiCl_4$, NCl_3, NF_3.

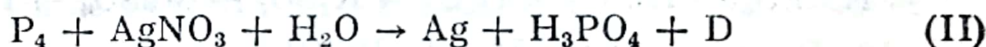
R. D. Germană 1976

R. Sînt hidrolizaţi numai compuşii cu reţea ionică (cu sarcini electrice dislocate). BN, SiC şi CCl_4 sînt compuşi covalenţi deosebit de inactivi chimic. Pentru hidroliza NF_3, vezi [5], p. 627.

13. O cantitate oarecare de fosfor este supusă următoarelor transformări:



$$P_4 + KClO_3 \rightarrow A + B \qquad (I)$$

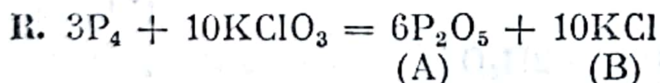


$$P_4 + AgNO_3 + H_2O \rightarrow Ag + H_3PO_4 + D \qquad (II)$$

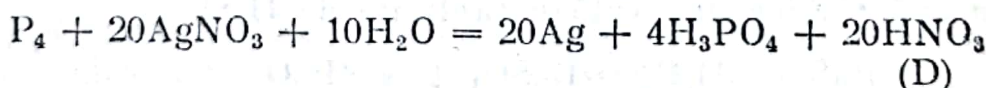
Din reacţia substanţelor A şi D se formează N_2O_5 şi H_3PO_4. Se cere:
a) formulele substanţelor A, B, D; b) ecuaţiile reacţiilor ce au loc (analiză redox); c) ce cantitate de fosfor se consumă în reacţia (I) şi respectiv (II), dacă în final se obţin 108 g N_2O_5?

R. S. România 1974

R.



$$3P_4 + 10KClO_3 = \underset{(A)}{6P_2O_5} + \underset{(B)}{10KCl}$$



$$P_4 + 20AgNO_3 + 10H_2O = 20Ag + 4H_3PO_4 + \underset{(D)}{20HNO_3}$$



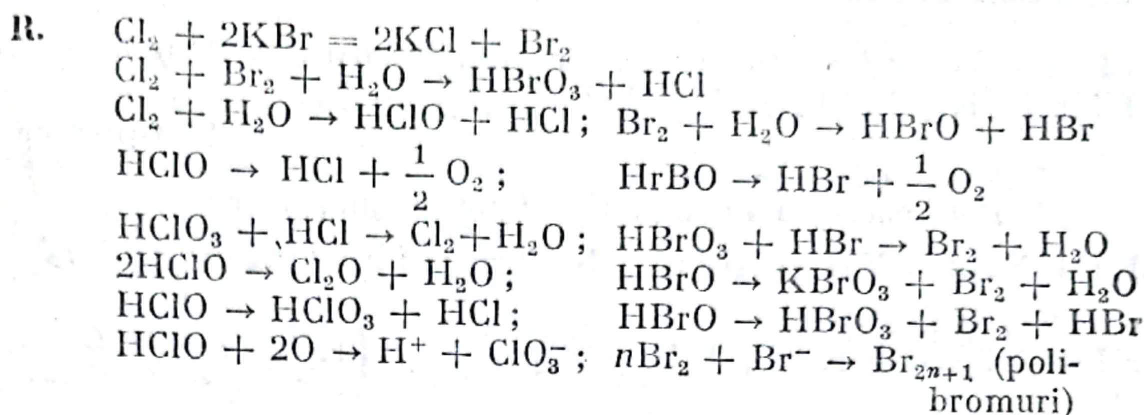
$$P_2O_5 + 6HNO_3 = 3N_2O_5 + 2H_3PO_4$$

În reacţia (I) se consumă 20,63 g P_4, iar în reacţia (II) 12,4 g P_4.

14. Printr-o soluţie de bromură de potasiu s-a trecut timp îndelungat un curent de clor. Ce substanţe pot fi identificate la o analiză chimică în soluţia obţinută? Scrieţi ecuaţiile reacţiilor posibile.

Olimpiadă U.R.S.S.

R.

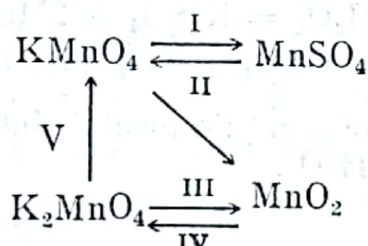


$$Cl_2 + 2KBr = 2KCl + Br_2$$
$$Cl_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow HBrO_3 + HCl$$
$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl; \quad Br_2 + H_2O \rightarrow HBrO + HBr$$
$$HClO \rightarrow HCl + \frac{1}{2}O_2; \quad HrBO \rightarrow HBr + \frac{1}{2}O_2$$
$$HClO_3 + HCl \rightarrow Cl_2 + H_2O; \quad HBrO_3 + HBr \rightarrow Br_2 + H_2O$$
$$2HClO \rightarrow Cl_2O + H_2O; \quad HBrO \rightarrow KBrO_3 + Br_2 + H_2O$$
$$HClO \rightarrow HClO_3 + HCl; \quad HBrO \rightarrow HBrO_3 + Br_2 + HBr$$
$$HClO + 2O \rightarrow H^+ + ClO_3^-; \quad nBr_2 + Br^- \rightarrow Br_{2n+1} \text{ (polibromuri)}$$



$$Br_2 + 5HClO + H_2O \rightarrow 2BrO^- + 7H^+ + 5Cl^-$$

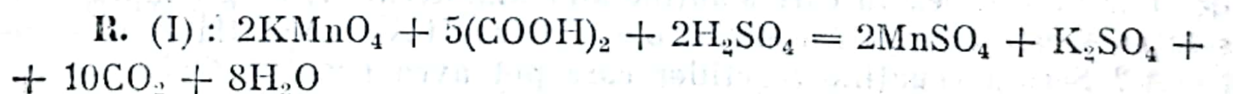
15. Se dau următorii reactivi: H_2SO_4, $(COOH)_2$, KOH, $K_2S_2O_8$. Propuneți un sistem minim de reacții cu ajutorul cărora se pot realiza transformărilor indicate în schema de mai jos:



Descrieți modificările de culoare care se produc în timpul acestor reacții.

R. S. Cehoslovacă 1977

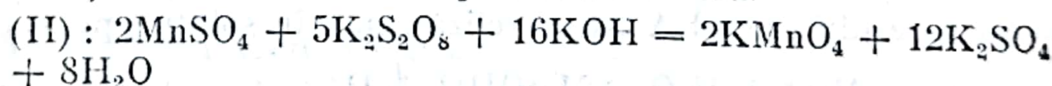
R. (I):



$$2KMnO_4 + 5(COOH)_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

Soluția violetă de $KMnO_4$ devine incoloră.

(II):



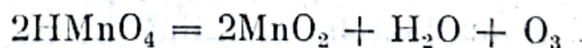
$$2MnSO_4 + 5K_2S_2O_8 + 16KOH = 2KMnO_4 + 12K_2SO_4 + 8H_2O$$

Soluția incoloră devine violetă

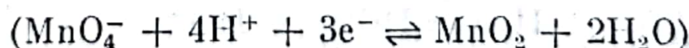
(III):



$$KMnO_4 + H_2SO_4 = HMnO_4 + KHSO_4;$$



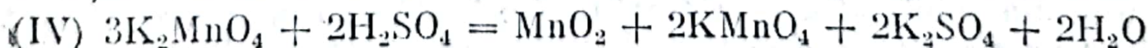
$$2HMnO_4 = 2MnO_2 + H_2O + O_3$$



$$(MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O)$$

Soluția violetă devine, după precipitarea MnO_2 negru, incoloră.

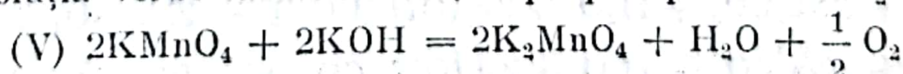
(IV)



$$3K_2MnO_4 + 2H_2SO_4 = MnO_2 + 2KMnO_4 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$$

Soluția verde închis devine, după precipitarea MnO_2 negru, violetă

(V)



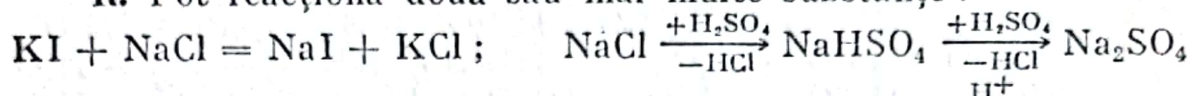
$$2KMnO_4 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

Soluția violetă devine verde închis (vezi [8] pag. 566 ș.u.)

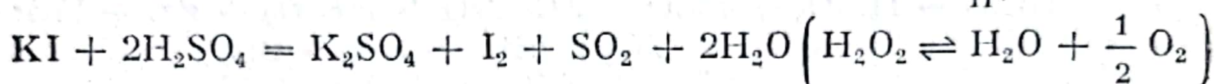
e16. Să se scrie toate reacţiile posibile între următoarele substanţe: $KMnO_4$, KI, $NaCl$, H_2SO_4, H_2O_2.

R. S. România 1974

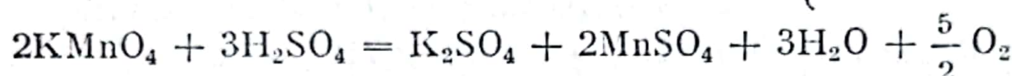
R. Pot reacţiona două sau mai multe substanţe:



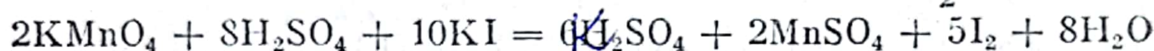
$KI + NaCl = NaI + KCl$; $\quad NaCl \xrightarrow[-HCl]{+H_2SO_4} NaHSO_4 \xrightarrow[-HCl]{+H_2SO_4} Na_2SO_4$ (H^+)



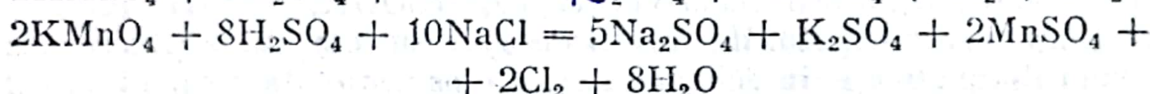
$KI + 2H_2SO_4 = K_2SO_4 + I_2 + SO_2 + 2H_2O \left(H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + \frac{1}{2} O_2 \right)$



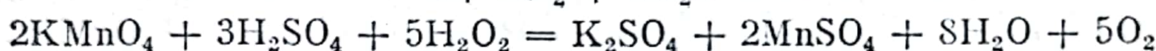
$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + \frac{5}{2} O_2$



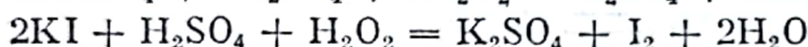
$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10KI = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5I_2 + 8H_2O$



$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10NaCl = 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 +$
$+ 2Cl_2 + 8H_2O$



$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$



$2KI + H_2SO_4 + H_2O_2 = K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$

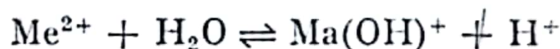
e17. Să se scrie toate reacţiile posibile între următoarele substanţe: $NaCl$, H_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2.

Probă de selecţie pentru O.I.Ch. 1974

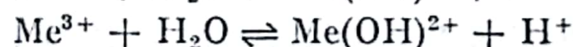
e18. Amestecînd una din soluţiile de $ZnSO_4$, $Cr(NO_3)_3$, $FeSO_4$ sau $FeCl_3$ (soluţii A) cu una din soluţiile de Na_2CO_3 sau Na_2S (soluţii B), se obţin precipitate. Care sînt acestea? Compoziţia acestor precipitate depinde de ordinea în care soluţiile sînt amestecate?, de exemplu dacă soluţia A este adăugată uşor la soluţia B sau invers, soluţia B la soluţia A? Scrieţi ecuaţiile reacţiilor care pot avea loc.

U.R.S.S. 1979

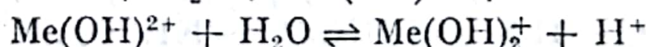
R. Sărurile din grupul A au hidroliză acidă în soluţii apoase:



$Me^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Ma(OH)^+ + H^+$

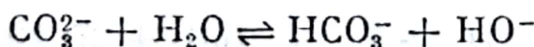


$Me^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Me(OH)^{2+} + H^+$

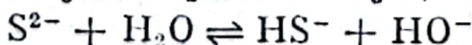


$Me(OH)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Me(OH)_2^+ + H^+$

Sărurile din grupul B au hidroliză alcalină în mediul apos:

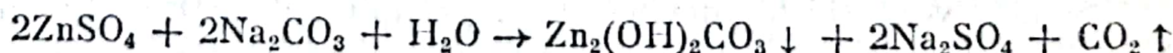


$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + HO^-$

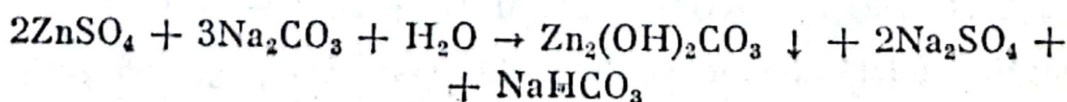


$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + HO^-$

Cînd una din soluţiile A este turnată peste soluţiile sărurilor B sînt posibile următoarele reacţii:

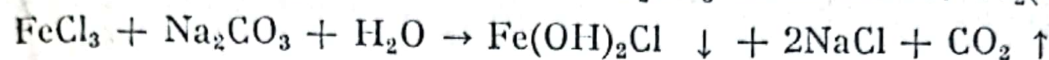


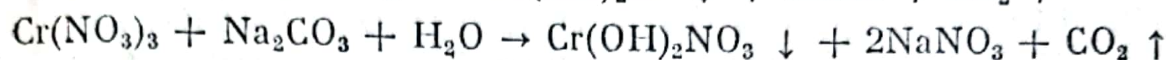
$2ZnSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Zn_2(OH)_2CO_3 \downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2 \uparrow$

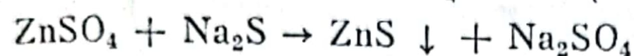


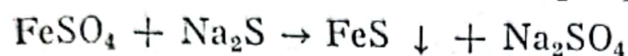
$2ZnSO_4 + 3Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Zn_2(OH)_2CO_3 \downarrow + 2Na_2SO_4 +$
$+ NaHCO_3$

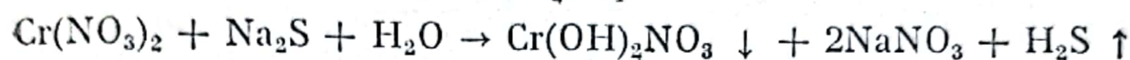
Analog, $FeSO_4$ poate forma cu Na_2CO_3 sarea bazică $Fe_2(OH)_2CO_3 \downarrow$.

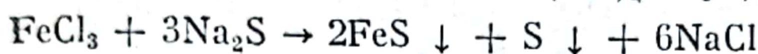

$FeCl_3 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2Cl \downarrow + 2NaCl + CO_2 \uparrow$


$Cr(NO_3)_3 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Cr(OH)_2NO_3 \downarrow + 2NaNO_3 + CO_2 \uparrow$

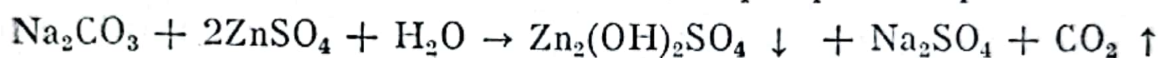

$ZnSO_4 + Na_2S \rightarrow ZnS \downarrow + Na_2SO_4$

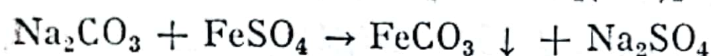

$FeSO_4 + Na_2S \rightarrow FeS \downarrow + Na_2SO_4$

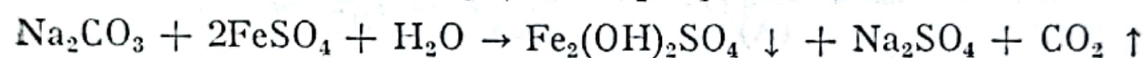

$Cr(NO_3)_2 + Na_2S + H_2O \rightarrow Cr(OH)_2NO_3 \downarrow + 2NaNO_3 + H_2S \uparrow$

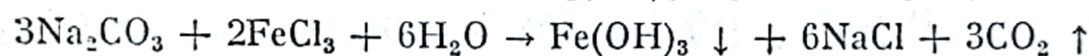

$FeCl_3 + 3Na_2S \rightarrow 2FeS \downarrow + S \downarrow + 6NaCl$

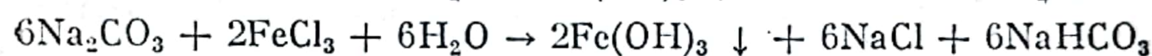
Cînd ordinea amestecării este inversă, se pot prevede procesele:


$Na_2CO_3 + 2ZnSO_4 + H_2O \rightarrow Zn_2(OH)_2SO_4 \downarrow + Na_2SO_4 + CO_2 \uparrow$

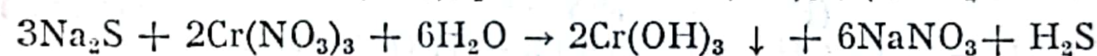

$Na_2CO_3 + FeSO_4 \rightarrow FeCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$

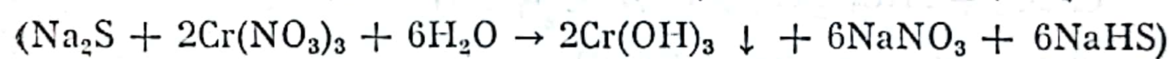

$Na_2CO_3 + 2FeSO_4 + H_2O \rightarrow Fe_2(OH)_2SO_4 \downarrow + Na_2SO_4 + CO_2 \uparrow$


$3Na_2CO_3 + 2FeCl_3 + 6H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow + 6NaCl + 3CO_2 \uparrow$


$6Na_2CO_3 + 2FeCl_3 + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 \downarrow + 6NaCl + 6NaHCO_3$

În mod similar, $Cr(NO_3)_3$ poate forma $Cr(OH)_3 \downarrow$ ($+CO_2$ sau $+ NaHCO_3$)


$3Na_2S + 2Cr(NO_3)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 \downarrow + 6NaNO_3 + H_2S$


$(Na_2S + 2Cr(NO_3)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 \downarrow + 6NaNO_3 + 6NaHS)$

$FeCl_3$ poate forma $Fe(OH)_3 \downarrow$ sau $FeS \downarrow$, $S \downarrow$, $H_2S \uparrow$

19. Se dă schema de mai jos:


H_2 + halogen gazos $\rightarrow$ a (I)


a + FeS $\rightarrow$ b + c (II)


b + d $\rightarrow$ SO_2 + e (III)


b + d $\rightarrow$ f + e (IV)


b + halogen solid $\rightarrow$ f + g (V)


b + NaOH $\rightarrow$ h + e (VI)


i + c $\rightarrow$ h + CO_2 (VII)

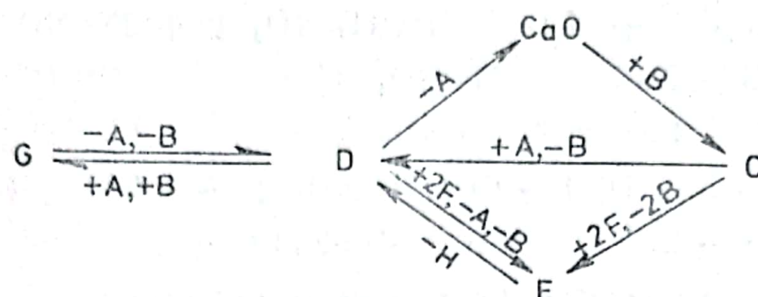
Să se determine substanţele a, b, . . ., i cuprinse în schemă şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice.

Probă de selecţie pentru O.I. Ch. 1976

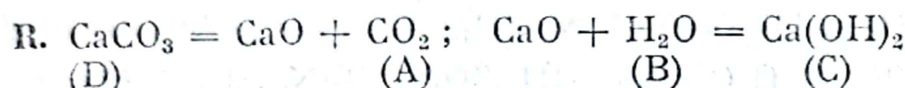
R. Halogenul gazos este F_2 sau Cl_2; halogenul solid poate fi I_2 sau astatinul. Reacţiile descrise nu permit discernerea între halogeni. Se preferă cazurile mai uzuale ale Cl_2 şi I_2.

a = HCl, b = H_2S; c = $FeCl_2$, d = O_2, e = H_2O, f = S, g = HI, h = Na_2S.

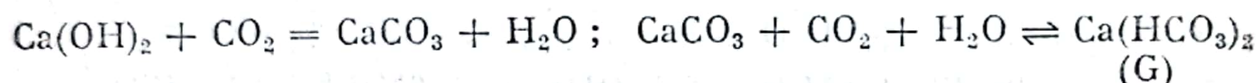
20. Stabiliţi formulele substanţelor A, ..., H din schema următoare :



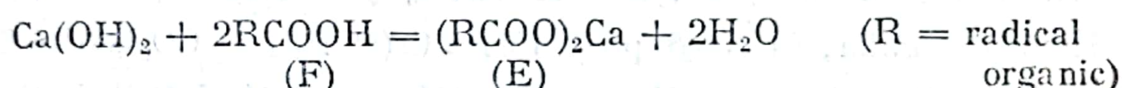
R. D. Germană 1976



R. $\underset{(D)}{CaCO_3} = CaO + \underset{(A)}{CO_2}$; $CaO + \underset{(B)}{H_2O} = \underset{(C)}{Ca(OH)_2}$



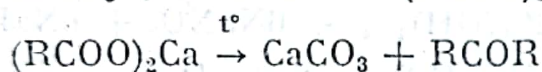
$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$; $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons \underset{(G)}{Ca(HCO_3)_2}$



$Ca(OH)_2 + \underset{(F)}{2RCOOH} = \underset{(E)}{(RCOO)_2Ca} + 2H_2O$ (R = radical organic)



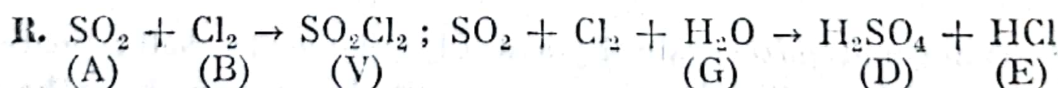
$CaCO_3 + 2RCOOH = (RCOO)_2Ca + H_2O + CO_2$



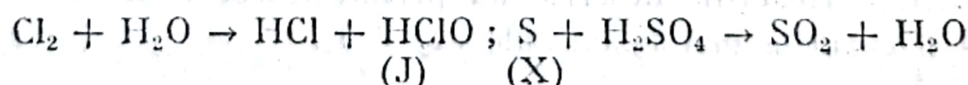
$(RCOO)_2Ca \xrightarrow{t^\circ} CaCO_3 + \underset{(H)}{RCOR}$ — cetonă

21. Gazul A conţinînd elementul X reacţionează cu substanţa simplă B formînd substanţa V cu miros neplăcut. Dacă substanţele A şi B reacţionează în mediu de substanţă G, are loc formarea a doi compuşi D şi E, fiecare din ei schimbînd culoarea turnesolului, apoi substanţa B reacţionează deasemenea cu G formînd compusul E şi combinaţia nestabilă J. Substanţa simplă X poate reacţiona numai la cald cu compusul D formînd substanţele A şi G, iar compusul J prin păstrarea la lumină formează substanţa E şi substanţa simplă gazoasă Y, care transformă lent soluţia de A şi G în soluţie de D şi G. Determinaţi care substanţe s-au amintit în problemă şi scrieţi ecuaţiile reacţiilor corespunzătoare. Ce compuşi formaţi din elementele B şi Y vă sînt cunoscuţi şi cum s-ar putea obţine ?

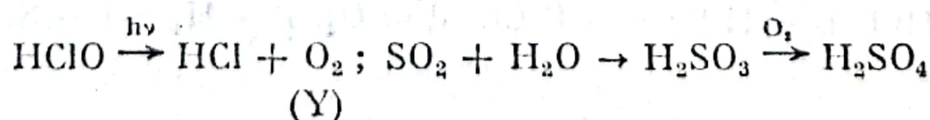
Olimpiadă U.R.S.S.



R. $\underset{(A)}{SO_2} + \underset{(B)}{Cl_2} \rightarrow \underset{(V)}{SO_2Cl_2}$; $SO_2 + Cl_2 + \underset{(G)}{H_2O} \rightarrow \underset{(D)}{H_2SO_4} + \underset{(E)}{HCl}$



$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + \underset{(J)}{HClO}$; $\underset{(X)}{S} + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O$

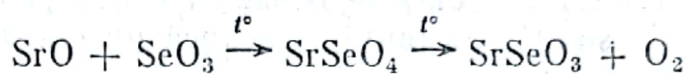


$HClO \xrightarrow{h\nu} HCl + \underset{(Y)}{O_2}$; $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3 \xrightarrow{O_2} H_2SO_4$

22. Care dintre compuşii enumeraţi mai jos, şi în ce condiţii, pot reacţiona unul cu altul: oxid de stronţiu (II), oxid de seleniu (VI), apă grea, iodură de galiu (III), hidrogen seleniat? Scrieţi formulele compuşilor respectivi şi ecuaţiile transformărilor posibile.

U.R.S.S. 1979

R. Formulele substanţelor amintite în problemă sînt: SrO, SeO_3, D_2O, GaI_3 (de fapt Ga_2I_6) şi H_2Se. Reacţii:

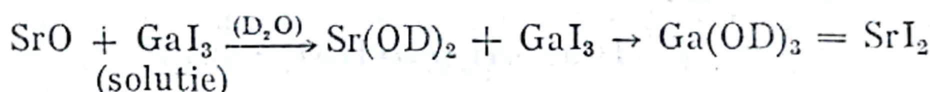


$$SrO + SeO_3 \xrightarrow{t^\circ} SrSeO_4 \xrightarrow{t^\circ} SrSeO_3 + O_2$$

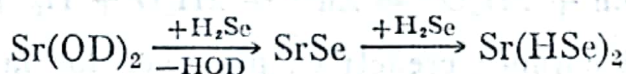


$$SrO + D_2O \rightarrow Sr(OD)_2$$

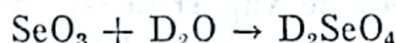
În soluţie de apă grea pot avea loc procesele:



$$\underset{\text{(soluţie)}}{SrO + GaI_3} \xrightarrow{(D_2O)} Sr(OD)_2 + GaI_3 \rightarrow Ga(OD)_3 = SrI_2$$

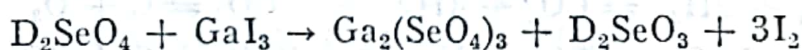


$$Sr(OD)_2 \xrightarrow[-HOD]{+H_2Se} SrSe \xrightarrow{+H_2Se} Sr(HSe)_2$$



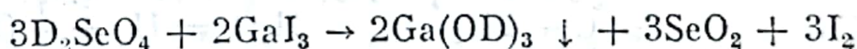
$$SeO_3 + D_2O \rightarrow D_2SeO_4$$

La concentraţii mari de D_2SeO_4 în soluţie, are loc procesul:

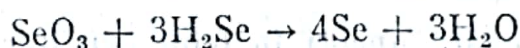


$$D_2SeO_4 + GaI_3 \rightarrow Ga_2(SeO_4)_3 + D_2SeO_3 + 3I_2$$

La concentraţii mici de D_2SeO_4 devine posibil procesul:

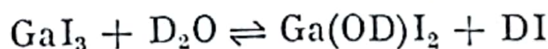


$$3D_2SeO_4 + 2GaI_3 \rightarrow 2Ga(OD)_3 \downarrow + 3SeO_2 + 3I_2$$

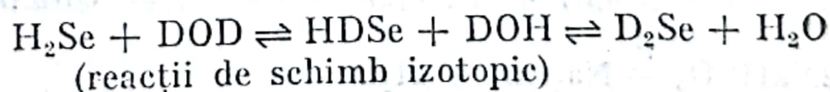


$$SeO_3 + 3H_2Se \rightarrow 4Se + 3H_2O$$

Sărurile de Ga(III) hidrolizează în apă grea:



$$GaI_3 + D_2O \rightleftharpoons Ga(OD)I_2 + DI$$



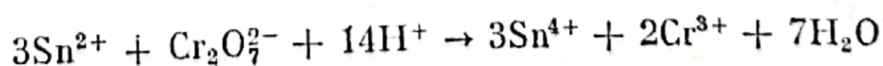
$$H_2Se + DOD \rightleftharpoons HDSe + DOH \rightleftharpoons D_2Se + H_2O$$

(reacţii de schimb izotopic)

e.23. Adăugarea simultană a soluţiilor de $SnCl_2$ şi de $K_2Cr_2O_7$ la soluţii de H_2SO_4 40% şi respectiv KOH 40%, duce la obţinerea unor soluţii transparente cu diferite coloraţii. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor posibile.

U.R.S.S. 1979

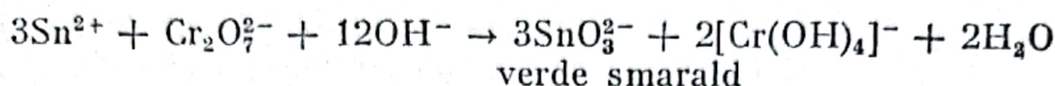
R. a) *În mediu acid:*



$$3Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 3Sn^{4+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Este posibilă precipitarea parţială a SnO_2 sau H_2SnO_3.

b) *În mediu alcalin:*



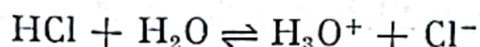
$$3Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 12OH^- \rightarrow 3SnO_3^{2-} + \underset{\text{verde smarald}}{2[Cr(OH)_4]^-} + 2H_2O$$

în exces de $K_2Cr_2O_7$: $Cr_2O_7^{2-} + 2HO^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$

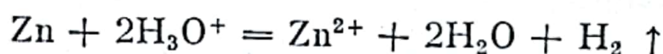
în exces de $SnCl_2$: $Sn^{2+} + 4HO^- \rightarrow [Sn(OH)_4]^{2-}$

24. Se saturează 100 cm^3 de benzen cu acid clorhidric gazos complet uscat, iar în soluţia obţinută se aruncă un grăunte de zinc. Explicaţi procesele care au loc.

R. Nu se degajă hidrogen, deoarece în benzen acidul clorhidric (substanţă covalentă) nu este disociat în ioni. În prezenţa urmelor de apă ar avea loc procesele :

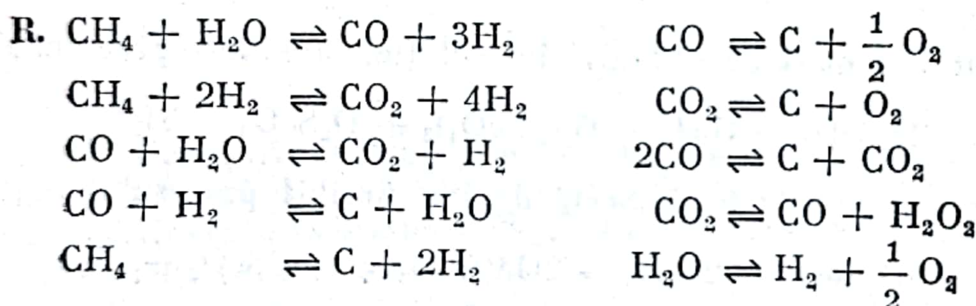


$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$



$$Zn + 2H_3O^+ = Zn^{2+} + 2H_2O + H_2 \uparrow$$

25. Ce reacţii chimice credeţi că pot avea loc la încălzirea metanului la 900°C cu un exces de vapori de apă ?



R. $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ $\qquad CO \rightleftharpoons C + \frac{1}{2}O_2$

$CH_4 + 2H_2 \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$ $\qquad CO_2 \rightleftharpoons C + O_2$

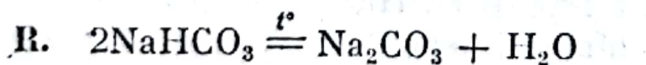
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ $\qquad 2CO \rightleftharpoons C + CO_2$

$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$ $\qquad CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O_2$

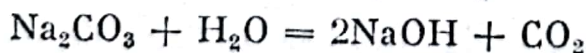
$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$ $\qquad H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$

26. Gargara se prepară uneori în felul următor : în apă fierbinte se adaugă bicarbonat de sodiu şi cîteva picături de tinctură de iod. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor posibile şi arătaţi ce modificări exterioare le însoţesc.

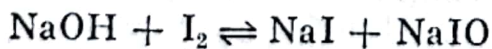
Olimpiadă U.R.S.S.



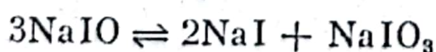
R. $2NaHCO_3 \overset{t°}{=} Na_2CO_3 + H_2O$



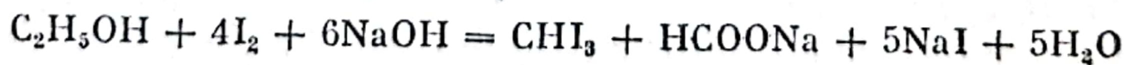
$Na_2CO_3 + H_2O = 2NaOH + CO_2$



$NaOH + I_2 \rightleftharpoons NaI + NaIO$



$3NaIO \rightleftharpoons 2NaI + NaIO_3$



$$C_2H_5OH + 4I_2 + 6NaOH = CHI_3 + HCOONa + 5NaI + 5H_2O$$

Apare mirosul caracteristic al iodoformului CHI_3, iar soluţia se decolorează.

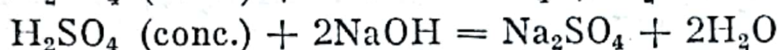
27. În laborator există acid sulfuric concentrat, azotat de potasiu, var nestins, floare de pucioasă, sodă caustică și desigur, apă. Pentru amestecarea căror substanțe și pentru pregătirea căror soluții sînt necesare măsuri speciale de precauție în vederea evitării unor întîmplări neplăcute ? Determinați ecuațiile reacțiilor corespunzătoare și indicați măsuri de precauție necesare.

Olimpiadă U.R.S.S.

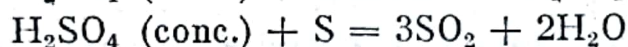
R. Atenție la manipularea H_2SO_4 concentrat, NaOH, CaO, care în contact cu pielea provoacă arsuri grave. La diluarea H_2SO_4 concentrat cu apă, datorită efectului termic energic al hidratării H_2SO_4, este posibil ca apa să se evaporizeze (antrenînd H_2SO_4) și să provoace arsuri. De aceea se toarnă întotdeauna H_2SO_4 concentrat în apă, în porțiuni mici, sub continuă agitare și răcirea vasului cu apă. Aceeași atenție la dizolvarea NaOH și CaO în apă. Se vor folosi vase de sticlă termorezistentă, cu pereți subțiri. Necesită atenție deosebită, datorită efectelor termice foarte energice (chiar pericol de explozie) următoarele reacții chimice:



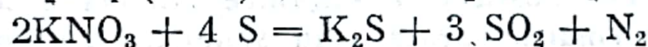
H_2SO_4 (conc.) $+ CaO = CaSO_4 + H_2O$



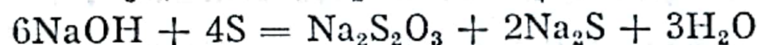
H_2SO_4 (conc.) $+ 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$



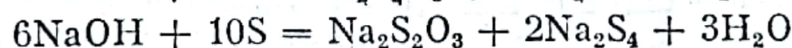
H_2SO_4 (conc.) $+ S = 3SO_2 + 2H_2O$



$2KNO_3 + 4\ S = K_2S + 3\ SO_2 + N_2$

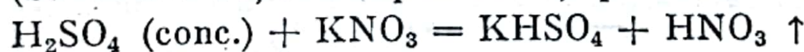


$6NaOH + 4S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S + 3H_2O$



$6NaOH + 10S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S_4 + 3H_2O$

(Sulful are acțiune depilatoare și provoacă otrăviri specifice H_2S)

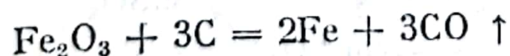


H_2SO_4 (conc.) $+ KNO_3 = KHSO_4 + HNO_3 \uparrow$

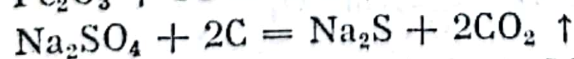
28. La încălzirea amestecului a două substanțe solide se eliberează un gaz. Ce substanțe pot fi amestecate, dacă se cunoaște că nici una din ele nu poate elibera singură prin încălzire substanțe gazoase ? Găsiți ecuațiile reacțiilor posibile.

Olimpiadă U.R.S.S.

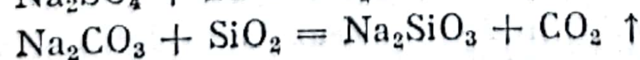
R. Substanțele respective trebuie să se topească fără descompunere:



$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO \uparrow$



$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2 \uparrow$

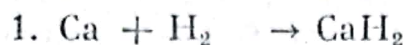


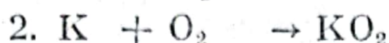
$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$

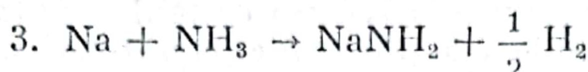
29. Arzînd substanța simplă A într-un gaz B se obține substanța C, care în reacție cu apa eliberează gazul B. Ce substanțe ar putea fi A, B, C ? Ce se întîmplă dacă în locul apei se folosește acid sulfuric ?

Olimpiadă U.R.S.S.


R. $A + B \rightarrow C$ (I)

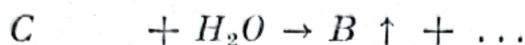

1. $Ca + H_2 \rightarrow CaH_2$

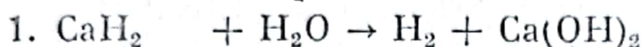

2. $K + O_2 \rightarrow KO_2$

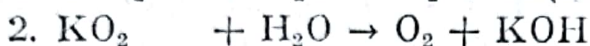

3. $Na + NH_3 \rightarrow NaNH_2 + \frac{1}{2} H_2$

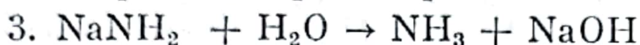

4. $Na + C_2H_2 \rightarrow Na_2C_2 + H_2$ (II)

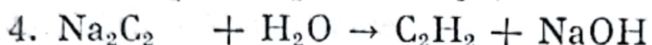
$C + H_2O \rightarrow B\uparrow + \ldots$

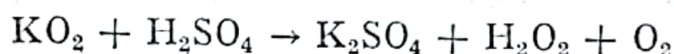

1. $CaH_2 + H_2O \rightarrow H_2 + Ca(OH)_2$


2. $KO_2 + H_2O \rightarrow O_2 + KOH$


3. $NaNH_2 + H_2O \rightarrow NH_3 + NaOH$

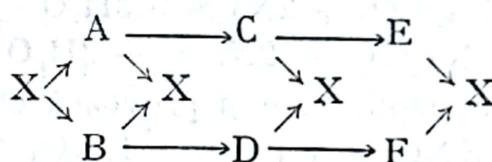

4. $Na_2C_2 + H_2O \rightarrow C_2H_2 + NaOH$


În cazul folosirii H_2SO_4, în loc de hidroxid se obțin sărurile respective — sulfații. (II)-1 și (II)-4 nu se modifică cu excepția celor spuse mai sus. (II)-2 devine:


$$KO_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + H_2O_2 + O_2$$

(II)-3. — NH_3 reacționează cu H_2SO_4, formînd $(NH_4)_2SO_4$. Deci nu se mai degajă gaz.

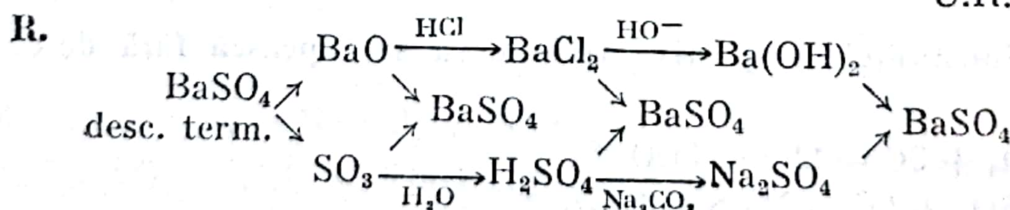
30. Găsiți 2—3 exemple de substanțe anorganice sau organice capabile să participe la transformările arătate în schema următoare:



De exemplu în șirul de transformări dat, substanțele A și B, obținute din compusul X, reacționează între ele formînd substanța X, iar substanțele C și D, obținute din A și respectiv B, cînd reacționează între ele formînd compusul inițial X.

U.R.S.S. 1979

R.



31. Din reacția substanțelor A și B se formează substanțele C și D. Se poate ca prin reacția acelorași substanțe A și B să se obțină alte substanțe E + F sau C + E + F? Dacă se poate, dați răspunsul cu explicațiile și exemplele necesare (5—6 perechi de astfel de substanțe A și B).

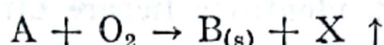
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Da, se poate, în cazul reacţiilor care, funcţie de temperatură, presiune, concentraţia reactanţilor, conduc la produşi diferiţi. De exemplu : $H_2S + O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$, $H_2S + O_2 \rightarrow S + H_2O$.
De asemeni : $Zn + H_2SO_4$, $Cu + HNO_3$, $AlCl_3 + NaOH$ etc.

32. Cînd un anumit compus metalic a fost calcinat în curent de oxigen, masa reziduului solid obţinut a fost egală cu cea a compusului iniţial. Ce substanţe pot fi luate pentru calcinare ?

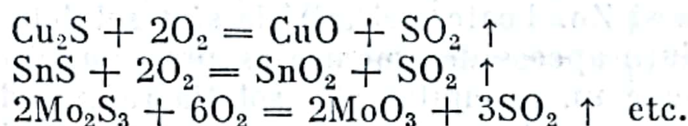
U.R.S.S. 1979

R. Reacţia decurge conform schemei :



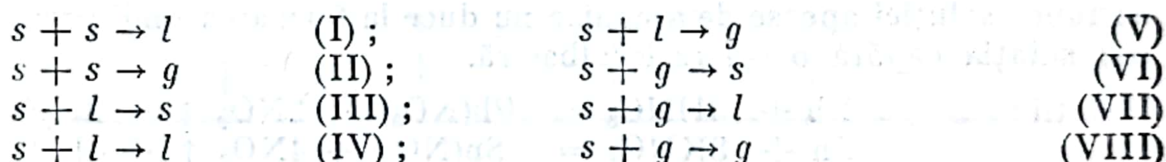
$$A + O_2 \rightarrow B_{(s)} + X \uparrow$$

Masa gazului X care se degajă trebuie să fie egală cu masa oxigenului consumat. Sînt posibile reacţiile :



$$Cu_2S + 2O_2 = CuO + SO_2 \uparrow$$
$$SnS + 2O_2 = SnO_2 + SO_2 \uparrow$$
$$2Mo_2S_3 + 6O_2 = 2MoO_3 + 3SO_2 \uparrow \text{ etc.}$$

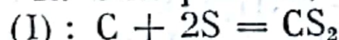
33. Găsiţi substanţe care să verifice următoarele scheme :



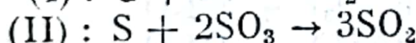
$s + s \rightarrow l$	(I) ;	$s + l \rightarrow g$	(V)
$s + s \rightarrow g$	(II) ;	$s + g \rightarrow s$	(VI)
$s + l \rightarrow s$	(III) ;	$s + g \rightarrow l$	(VII)
$s + l \rightarrow l$	(IV) ;	$s + g \rightarrow g$	(VIII)

în care *s* este o substanţă solidă, *l* — un lichid, iar *g* — un gaz (în condiţii normale sau obişnuite).

R. Sînt posibile, între multe altele, următoarele reacţii :

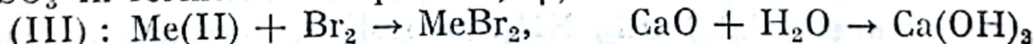


(I) : $C + 2S = CS_2$

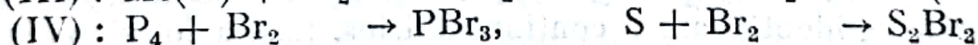


(II) : $S + 2SO_3 \rightarrow 3SO_2$

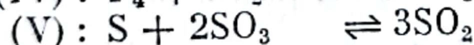
(SO_3 în formele alotropice α şi β).



(III) : $Me(II) + Br_2 \rightarrow MeBr_2$, $\quad CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

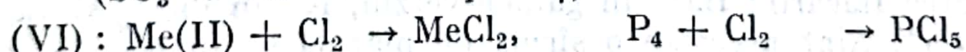


(IV) : $P_4 + Br_2 \rightarrow PBr_3$, $\quad S + Br_2 \rightarrow S_2Br_2$

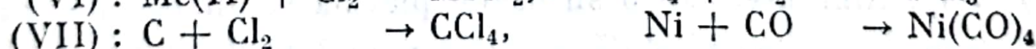


(V) : $S + 2SO_3 \rightleftharpoons 3SO_2$

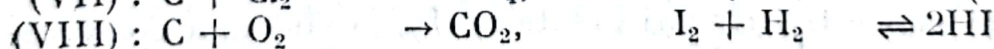
(SO_3 în forma alotropică γ)



(VI) : $Me(II) + Cl_2 \rightarrow MeCl_2$, $\quad P_4 + Cl_2 \rightarrow PCl_5$



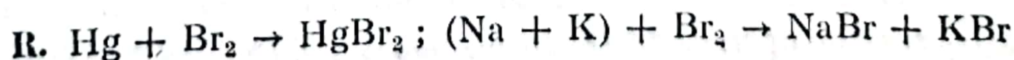
(VII) : $C + Cl_2 \rightarrow CCl_4$, $\quad Ni + CO \rightarrow Ni(CO)_4$



(VIII) : $C + O_2 \rightarrow CO_2$, $\quad I_2 + H_2 \rightleftharpoons 2HI$

34. Prin amestecarea a două substanţe, lichide la temperatura camerei, se obţine ca unic produs de reacţie un praf alb. Acesta se dizolvă în apă fără a se descompune şi este stabil în condiţiile unei încălziri moderate. Ce lichide pot reacţiona între ele ?

Olimpiadă U.R.S.S.



R. $Hg + Br_2 \rightarrow HgBr_2$; $(Na + K) + Br_2 \rightarrow NaBr + KBr$

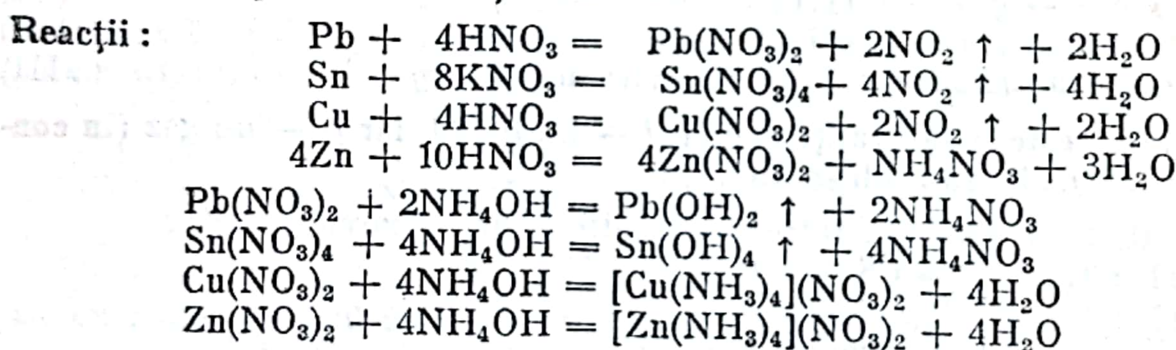
23. Reacţiile cationilor şi anionilor

1. Se dau trei aliaje: aliaj de lipit, alamă şi bronz. Ce reacţii trebuie efectuate pentru a identifica fiecare din aceste aliaje?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Aliajul de lipit este format din Pb şi Sn, bronzul din Cu şi Sn iar alama din Cu şi Zn. Toate trei aliajele sînt solubile în HNO_3. Prin acţiunea unei soluţii apoase de amoniac asupra soluţiei de aliaj de lipit în HNO_3 se depune un precipitat alb, soluţia rămînînd incoloră. Prin acţiunea soluţiei apoase de amoniac asupra soluţiei de bronz în HNO_3 se depune un precipitat alb, iar soluţia devine albastră. În cazul alamei, acţiunea soluţiei apoase de amoniac nu duce la formarea unui precipitat, dar soluţia capătă o coloraţie albastră.

Reacţii:

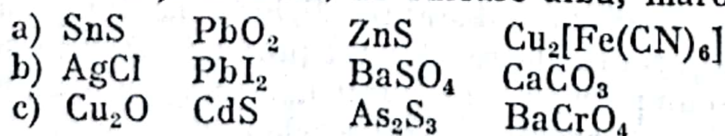


$$Pb + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$Sn + 8KNO_3 = Sn(NO_3)_4 + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$$
$$Cu + 4HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$
$$Pb(NO_3)_2 + 2NH_4OH = Pb(OH)_2\uparrow + 2NH_4NO_3$$
$$Sn(NO_3)_4 + 4NH_4OH = Sn(OH)_4\uparrow + 4NH_4NO_3$$
$$Cu(NO_3)_2 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4](NO_3)_2 + 4H_2O$$
$$Zn(NO_3)_2 + 4NH_4OH = [Zn(NH_3)_4](NO_3)_2 + 4H_2O$$

2. În trei eprubete sînt $BaCl_2$, NH_4NO_3 şi KCl. Care este cel mai simplu procedeu de identificare a conţinutului lor, fără a folosi reactivi suplimentari?

R. Colorarea flăcării: Ba^{2+} în galben-verzui, K^+ în violet şi incoloră pentru NH_4^+. Sînt necesare o sîrmă de platină şi un bec de gaz.

3. În următoarele trei rînduri notate a), b), c) sînt date formulele a 12 substanţe diferite, de culoare albă, maron sau galbenă:



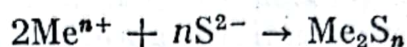
a) SnS PbO_2 ZnS $Cu_2[Fe(CN)_6]$
b) AgCl PbI_2 $BaSO_4$ $CaCO_3$
c) Cu_2O CdS As_2S_3 $BaCrO_4$

Mutaţi de pe un rînd pe altul formulele substanţelor, astfel încît în fiecare rînd să se afle formulele compuşilor de aceeaşi culoare.

R. S. Cehoslovacă 1977

R. Albe :	AgCl	ZnS	$BaSO_4$	$CaCO_3$
galbene :	PbI_2	CdS	As_2S_3	$BaCrO_4$
maron :	SnS	PbO_2	Cu_2O	$Cu_2[Fe(CN)_6]$
(diferite nuanţe)	ciocolatiu	brun	de la brun la roşu	brun-roşcat

4. Se dă următoarea reacţiei generală de precipitare :



$$2Me^{n+} + nS^{2-} \rightarrow Me_2S_n$$

a) Să se completeze tabelul alăturat :

Tabelul 10

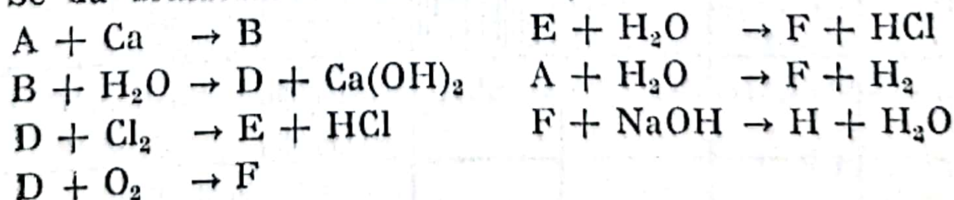
Nr. crt.	Me^{n+}	Me_2S_n	Mediul reacţiei	Culoarea precipitatului
1	Hg^{2+}	...	...	...
2	...	CdS	...	...
3	Fe^{2+}	...	...	...
4	Ag^{+}	...	...	...
5	...	...	...	roz
6	...	CuS	...	...
7	...	...	bazic	alb
8	Pb^{2+}	...	...	...

b) Utilizîndu-se reacţia de mai sus, să se indice o posibilitate de separare în două grupe a ionilor metalici cuprinşi în tabelul de la punctul a).

Probă de selecţie pentru O.I. Ch. 1972

R. Precipită numai la pH bazic (≈ 8), în prezenţa $(NH_4)_2S + NH_4Cl$, ionii : Mn^{2+} (MnS — roz), Zn^{2+} (ZnS — albă) şi Fe^{2+} (FeS — negru). Ceilalţi ioni cuprinşi în tabel precipită cu H_2S numai în mediu acid ($pH \leqslant 0,5$) ; PbS — negru, CuS — negru, HgS — negru, CdS — galbenă, As_2S_3 — galbenă.

5. Se dă următoarea serie de reacţii :



$$A + Ca \rightarrow B \qquad E + H_2O \rightarrow F + HCl$$
$$B + H_2O \rightarrow D + Ca(OH)_2 \qquad A + H_2O \rightarrow F + H_2$$
$$D + Cl_2 \rightarrow E + HCl \qquad F + NaOH \rightarrow H + H_2O$$
$$D + O_2 \rightarrow F$$

Identificaţi substanţele notate cu A, B, D, E, F, G şi scrieţi ecuaţiile reacţiilor, dacă se mai cunoaşte că F formează cu o soluţie de $CaCl_2$ un precipitat alb, iar cu o soluţie de $AgNO_3$ un precipitat galben.

R. Formează precipitate galbene cu ionul Ag^+ anionii I^-, PO_4^{3-} și Br^-. Cu ionul Ca^{2+} precipită dintre aceștia numai PO_4^{3-}. Deci F este H_3PO_4 iar G sarea monosodică NaH_2PO_4. Se pot determina acum ușor și celelalte substanțe : $A = P$; $B = Ca_3P$; $D = PCl_5$.

c.6. În șase eprubete se găsesc soluții apoase de clorură, azotat și sulfat de amoniu, $AgNO_3$, $BaCl_2$ și NaOH. Se poate determina conținutul fiecărei eprubete, fără să se recurgă la alți reactivi ? Dacă acest lucru este imposibil, propuneți un plan pentru determinarea substanțelor enumerate. Scrieți ecuațiile reacțiilor corespunzătoare.

U.R.S.S. 1972

R. La astfel de probleme se procedează în felul următor :

— se numerotează eprubetele (I, II, III, ..., VI) ;

— în cinci eprubete goale se toarnă porțiuni mici din soluția ce se găsește în eprubeta I și se notează apoi ce se întîmplă la adăugarea soluției II, soluției III, ..., soluției VI ;

— apoi peste 4 eprubete conținînd soluție II se adaugă soluție III, soluție IV etc. Sînt necesare deci $C_6^2 = 15$ (în general $C_n^2 = \frac{n(n-1)}{2}$ încercări) ;

— se completează (prin simetrie) un tabel de forma următoare, în care sînt consemnate toate observațiile făcute. De exemplu :

(În coloana întîi sînt trecute rezultatele adăugării soluțiilor II, III, ..., VI peste soluția I ; analog pentru celelalte coloane).

Tabelul 11

	I	II	IIII	IV	V	VI
I						
II						
III						
IV						
V						
VI						

Tabelul rezultatelor experimentale se compară apoi cu tabelul rezultatelor teoretic posibile de mai jos:

Tabelul 12

	NH_4Cl	NH_4NO_3	$(NH_4)_2SO_4$	$AgNO_3$	$BaCl_2$	NaOH
NH_4Cl		—	—	AgCl pp alb	—	—
NH_4NO_3	—		—	—	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	—	—		—	$BaSO_4$ pp alb	—
$AgNO_3$	AgCl pp alb	—	—		AgCl pp alb	Ag_2O pp negru
$BaCl_2$	—	—	$BaSO_4$ pp alb	AgCl pp alb		
NaOH	—	—	—	Ag_2O pp negru	—	

Deoarece nici o coloană a tabelului nu este identică cu alta, rezultă deci că se poate determina conţinutul fiecărei eprubete fără a recurge la reactivi suplimentari.

Observaţie. De fapt, în cazul cel mai general sînt necesare $A_n^2 = n(n-1)$ încercări, deoarece nu întotdeauna la amestecarea soluţiei A cu B se obţine acelaşi rezultat ca la turnarea soluţiei B peste A. De exemplu la turnarea $AgNO_3$ peste NH_4Cl precipită AgCl, însă la turnarea NH_4Cl peste $AgNO_3$, AgCl obţinut iniţial se dizolvă în exces de reactiv, rezultînd o soluţie limpede (vezi şi problema 17-7).

e.7. În cinci eprubete se introduc soluţii de Na_2SO_4, $AgNO_3$, $BaCl_2$, NaOH şi $BaCl_2$. Indicaţi modul de recunoaştere a soluţiilor fără folosirea altor reactivi.

R. P. Bulgaria 1973

e.8. Cum se pot deosebi fără ajutorul reactanţilor suplimentari soluţiile apoase ale următoarelor substanţe: $CaCl_2$, $CuCl_2$, NaOH, $ZnCl_2$, Na_2CO_3, HCl? Alcătuiţi un plan de analiză şi scrieţi ecuaţiile reacţiilor corespunzătoare.

Olimpiadă U.R.S.S.

e.9. 7 eprubete numerotate conţin soluţiile următoarelor substanţe: NH_4Cl, KOH, $BaCl_2$, $CdSO_4$, Na_2CO_3, $AgNO_3$ şi apă. Fără a recurge la alţi reactivi, determinaţi conţinutul fiecărei eprubete. Scrieţi ecuaţiile

reacţiilor folosite, notaţi condiţiile în care ele au loc şi indicaţi trăsăturile caracteristice pe care v-aţi bazat la identificarea substanţelor.

U.R.S.S. 1979

e.10. În şase eprubete se găsesc soluţii apoase de $BaCl_2$, NaOH, NH_4Cl, $AgNO_3$, Na_2SO_4 şi $Ca(OH)_2$. Determinaţi conţinutul fiecărei eprubete. Pentru identificare nu dispuneţi decît de soluţiile amintite, eprubete goale şi turnesol roşu.

R. P. Ungară 1975

e.11. În 10 eprubete numerotate se găsesc soluţii apoase de : NaOH, $CaCl_2$, $NgSO_4$, $AgNO_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, Na_2SO_4, $Pb(NO_3)_2$ $NaNO_3$, HNO_3. Determinaţi conţinutul fiecărei eprubete fără a utiliza alţi reactivi.

R. P. Ungară 1975

e.12. În 12 eprubete numerotate se găsesc soluţii apoase ale următoarelor substanţe : HCl, H_2SO_4, HNO_3, NaCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$, Na_2CO_3, NaI, Na_2S, NH_4OH, $AgNO_3$ şi NaOH. Indicaţi în ce mod se poate determina conţinutul fiecărei eprubete fără a utiliza nici o altă substanţă ajutătoare. Exprimaţi concluziile prin ecuaţii chimice.

R. S. Cehoslovacă 1977

e.13. În 12 eprubete sînt soluţii apoase ale următoarelor săruri : $AgNO_3$, $BaCl_2$, $(NH_4)_2CO_3$, NaCl, KI, $ZnCl_2$, NH_4Cl, $Pb(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $CrCl_3$, $Cr(NO_3)_3$, $Hg(NO_3)_2$. Dovediţi cu ajutorul celor mai puţine operaţiuni ce fel de substanţă se găseşte în fiecare eprubetă, folosind soluţiile de mai sus şi încă un reactiv suplimentar la alegere. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor pe care le efectuaţi.

Olimpiada Internaţională de Chimie 1973

e.14. Folosind reactivii disponibili dovediţi ce fel de substanţă conţine fiecare din următoarele 6 eprubete :

Na_2CO_3 sau $NaHCO_3$	$NiCl_2$ sau $CuCl_2$	$AgNO_3$ sau $Pb(NO_3)_2$
$ZnCl_2$ sau $Al(NO_3)_3$	$ZnSO_4$ sau KI	NH_4NO_3 sau $Ba(NO_3)_2$

Scrieţi ecuaţiile reacţiilor pe care le efectuaţi.

Olimpiada Internaţională de Chimie 1973

e.15. În 7 eprubete sînt soluţii apoase ale următoarelor substanţe : NaCl, HCl, Na_2CO_3, H_2SO_4, $BaCl_2$, NaOH, Na_2SO_4. Să se identifice conţinutul fiecărei eprubete, efectuînd un număr minim de reacţii, prin folosirea ca reactivi a soluţiilor de mai sus şi a unui singur indicator acido-bazic.

R. D. Germană 1976

e.16. În 6 eprubete sînt soluţii apoase transparente de : $AgNO_3$, NaOH, $Ca(OH)_2$, K_2CO_3, HCl, zahăr. Dispuneţi de eprubete goale şi de un tub de culegere. Determinaţi conţinutul fiecărei eprubete.

R. P. Ungară 1970

e.17. În 10 eprubete numerotate se găsesc substanțele următoare: KCl, Na_3PO_4, Na_2CO_3, Na_2SO_4, $Al_2(SO_4)_3$, KOH, $Ba(OH)_2$, $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ și $Mg(NO_3)_2$. Să se identifice conținutul fiecărei eprubete fără a folosi alți reactivi.

Olimpiada Internațională de Chimie 1979

e.18. 8 eprubete numerotate conțin soluții de $FeCl_2$, $KCr(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$, HaOH, K_2CO_3, Na_2SiO_3, HNO_3 și $CaCl_2$. Utilizînd numai aceste soluții ca reactivi, determinați conținutul fiecărei eprubete. Scrieți ecuațiile reacțiilor și descrieți condițiile în care se produc. Pe ce trăsături caracteristice v-ați bazat la identificarea substanțelor?

U.R.S.S. 1979

e.19. În 10 eprubete se găsesc soluții de: Na_2SO_4, Ag_2SO_4, NH_4Cl, KCl, $Ba(OH)_2$, $NaOH$, $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$, KI, NH_4I. Propuneți un plan în etape de determinare a conținutului fiecărei eprubete. Dacă analiza nu poate avea loc fără a apela la folosirea altor reactivi, numiți reactivii și aparatura necesară pentru lucrare. Planul trebuie să conțină ecuațiile reacțiilor utilizate.

Olimpiadă U.R.S.S.

e.20. Este posibil ca utilizînd numai un reactiv chimic, să deosebim soluțiile apoase de sulfat de: argint, potasiu, magneziu, calciu, aluminiu și amoniu? Cum se face acest lucru? Dacă este imposibil, indicați reactivii suplimentari necesari și descrieți metoda de analiză. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare.

Olimpiadă U.R.S.S.

e.21. În 5 eprubete se află soluții diluate de sulfat, carbonat, clorit, bromit și iodit de sodiu. Se pot diferenția aceste substanțe fără a apela la reactivi suplimentari? Stabiliți cantitatea minimă a reactivilor suplimentari necesari pentru desfășurarea analizei. Scrieți ecuațiile tuturor reacțiilor utilizate și arătați indiciile caracteristice pe care le folosiți în desfășurarea analizei.

Olimpiadă U.R.S.S.

e.22. Folosind reactivii din laborator și aparatele puse la dispoziție, determinați substanța din fiecare cele 10 eprubete numerotate. Să se scrie ecuațiile principale ale reacțiilor ce v-au condus la determinare. (Pentru reacțiile petrecute în soluție se vor scrie prescurtat reacțiile ionice).

Notă: Substanțele au fost: Zn, Fe, CuO, MnO_2, KCl, $Pb(NO_3)_2$, Na_2SO_3, $KCr(SO_4)_2$, $CaMg(CO_3)_2$ și HOOC—COOH.

Probă experimentală O.I.Ch. 1972

e.23. În 4 vase se află 4 substanțe diferite. În cursul analizei, un chimist a stabilit că aceste substanțe aparțin cationilor Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Na^{2+} sau K^+, iar al doilea chimist a descoperit că aceste combina-

ţii pot fi suflaţi, cloruri sau carbonaţi. Propuneţi un plan amănunţit de determinare a conţinutului fiecăruia din vase, pentru a se determina exact ce compus se află în ele. Scrieţi ecuaţiile necesare pentru obţinerea răspunsului.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Cationi : Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+} .Anioni : SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, Cl^{-}. În principiu, cele 4 vase pot conţine 5·3 = 15 substanţe, corespunzător tuturor combinaţiilor posibile între cationii şi anionii găsiţi. Substanţele se pot împărţi în două grupe : solubile sau insolubile în apă. Dacă substanţa este solubilă, urmează să o căutăm printre $MgCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, şi sărurile alcaline. Se determină cationii prin culoarea flăcării : Ca^{2+} — roşu-cărămiziu, Ba^{2+} — galben-verzui, Na^{+} — roşu şi K^{+} — violet. Magneziul se pune în evidenţă prin precipitare ca hidroxid. Se determină CO_3^{2-} prin efervescenţa la tratarea cu HCl, iar SO_4^{2-} cu soluţie de $BaCl_2$. Anionul Cl^{-} se determină cu $AgNO_3$, numai după descoperirea carbonaţilor şi sulfaţilor, care pot da de asemenea precipitate cu sarea de Ag^{+}. Dacă substanţa este insolubilă, ea poate fi un sulfat sau un carbonat de Ba, Ca sau Mg. Se determină CO_3^{2-} cu HCl. Sulfaţii, insolubili în HCl, sînt solubilizaţi prin fierbere cu sodă (trec în carbonaţi) şi apoi dizolvare în HCl. Se urmează apoi determinarea cationilor din clorurile solubile după cum s-a descris mai sus.

e.24. La analiza preliminară a 4 substanţe necunoscute, s-a stabilit că ele pot aparţine metalelor K, Mg, Zn, Cu sau Ba. Pe de altă parte, combinaţiile analizate pot fi cloruri, bromuri, carbonaţi, sulfaţi sau hidroxizi. Propuneţi un plan amănunţit de determinare a fiecăreia dintre substanţele posibile, pentru a obţine un răspuns unic (care anume din compuşi se află în fiecare vas). Scrieţi ecuaţiile reacţiilor de reducere a ionilor utilizate de dvs. în analiză.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. În principiu, în cele 4 vase se pot găsi 25 combinaţii, sau, ţinînd cont de valenţa variabilă a cuprului, 27 de substanţe (carbonatul, sulfatul şi hidroxidul de Cu (I) nu sînt stabile). După aspectul exterior — culoare — se deosebesc uşor combinaţiile de Cu(II) ($CuSO_4$ anhidru nu este colorat, dar prin dizolvare în apă formează o soluţie albastră). După solubilitatea în apă se pot împărţi combinaţiile în solubile şi insolubile. Dintre combinaţiile solubile se determină KOH prin măsurarea *p*H-ului (hîrtie de turnesol sau fenolftaleină). K_2CO_3 are în soluţie, datorită hidrolizei tot un *p*H bazic. Se deosebeşte K_2CO_3 de KOH prin reacţia cu HCl. Se determină prezenţa cationilor K^{+}, Cu^{2+}, Ba^{2+} prin culoarea flăcării. Mg^{2+} şi Zn^{2+} se deosebesc prin reacţia cu hidroxizii alcalini. Anionii sărurilor solubile se determină ca în problema precedentă. Dintre sărurile insolubile se determină uşor prezenţa hidroxizilor şi a carbonaţilor. Se determină $BaSO_4$ prin insolubilitatea sa în

acizi. Sărurile de Cu (I) se deosebesc ușor prin culoarea în H_2SO_4 concentrat sau prin oxidare în soluție apoasă amoniacală.

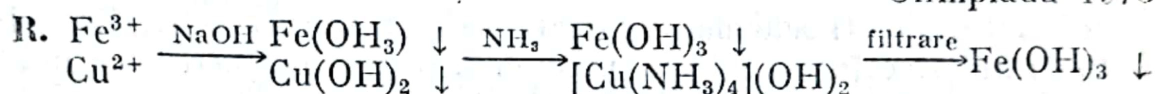
25. Propuneți o metodă de separare în componente a unui aliaj format din aur, argint și cupru.

R. Se tratează aliajul cu HNO_3 concentrat, care dizolvă numai Cu și Ag. Se filtrează, iar din filtrat se precipită Ag^+ cu Cl^-. Se filtrează din nou și în filtrat rămîne Cu^{2+}.

e.26. Propuneți un procedeu de separare a ionilor Fe^{3+} și Cu^{2+}.

Olimpiadă 1973

R.



e.27. Propuneți o metodă de separare în elemente a unui aliaj de aluminiu, fier și cupru.

R. Se dizolvă aluminiul prin tratare cu hidroxizi alcalini. Reziduul rămas este tratat cu HCl, care dizolvă numai Fe.

e.28. Să se separe un amestec format din Na_2CO_3, $CaCl_2$, Cu și SiO_2. Să se determine conținutul în $CaCl_2$.

U.R.S.S. 1972

R. Se tratează cu HCl în exces și după încetarea degajării de gaz se filtrează. Filtratul, care conține Ca^{2+} și Na^+, se tratează cu $(NH_4)_2C_2O_4$, care precipită numai Ca^{2+}. Se filtrează, iar precipitatul rămas pe filtru se calcinează la 300°C (CaC_2O_4) sau 600°C ($CaCO_3$). Din masa precipitatului cîntărit se determină cantitatea de $CaCl_2$ din amestecul inițial. După tratarea cu HCl, mai rămîne un amestec solid format din Cu și SiO_2. Acesta se tratează cu HNO_3 concentrat la cald, care dizolvă numai Cu. Mersul analizei este redat succint prin tabelul de mai jos (precipitatele formate sînt subliniate).

Tabelul 13

$CaCl_2$	Na_2CO_3	Cu	SiO_2
$+HCl$			
Ca^{2+}	Na^+	$Cu\downarrow$	$SiO_2\downarrow$
$+(NH_4)_2C_2O_4$		$+HNO_3$	
$CaC_2O_4\downarrow$	Na^+	Cu^{2+}	$SiO_2\downarrow$

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{\text{calcinare}} \begin{cases} \xrightarrow{300^\circ C} CaC_2O_4 \\ \xrightarrow{600^\circ C} CaCO_3 \end{cases}$$

c.29. Folosind reactivii de pe masă, separați componentele amestecului format din Zn, Cu, Pb și Fe și determinați compoziția procentuală a plumbului și fierului în acest amestec.

U.R.S.S. 1972

c.30. Folosind reactivii pe care îi aveți la dispoziție, separați un amestec format din iod, bioxid de siliciu, clorură de sodiu, oxid de zinc și sulfat de fier (III). Determinați cantitățile de bioxid de siliciu și sulfat de fier (III) din amestec.

U.R.S.S. 1972

c.31. Propuneți schema după care se pot separa KBr, KI și KCl, aflate în amestec într-o soluție, precum și pentru obținerea lor în stare pură. Ce reactivi sînt necesari?

R. P. Bulgaria 1972

c.32. În 3 eprubete numerotate se găsesc următoarele amestecuri:
— varianta A: $ZnSO_4$ și NaBr; $CaCl_2$ și $NaNO_3$; $MgSO_4$ și NH_4Cl;
— varianta B: $AlCl_3$ și KBr; $BaCl_2$ și $NaNO_3$; $Al_2(SO_4)_3$ și $ZnCl_2$.
Propuneți un plan amănunțit de determinare: a) care din variantă vă este propusă; b) care din amestecuri se găsește în fiecarere eprubetă. Planul trebuie alcătuit pe etape, conținînd ecuațiile reacțiilor care au loc și încheindu-se cu enumerarea reactivilor, soluțiilor, vaselor și aparaturii necesare pentru lucrare.

Olimpiadă U.R.S.S.

c.33. În 3 eprubete numerotate se află următoarele amestecuri:
— varianta A: KNO_3 și $MgCl_2$; K_2CO_3 și $ZnSO_4$; $Al(NO_3)_3$ și NH_4Cl;
— varianta B: $NaNO_3$ și Na_2CO_3; KCl și $MgSO_4$; NH_4Cl și $Ba(NO_3)_2$.
Propuneți un plan amănunțit de determinare: a) care din variante vi se propune; b) ce substanțe se găsesc în fiecare eprubetă. Planul trebuie să fie alcătuit succesiv, conținînd ecuațiile reacțiilor necesare și încheindu-se cu reactivii, soluțiile, vasele și aparatura necesară pentru lucrare.

Olimpiadă U.R.S.S.

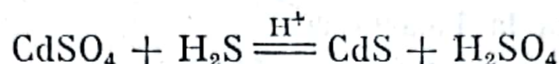
*
* *

34. În 50 cm^3 soluție se găsește dizolvată o cantitate oarecare de sulfat al unui metal divalent $MeSO_4$. După acidularea soluției cu 10 cm^3 soluție de HCl, se precipită integral ionii Me^{2+} cu H_2S sub forma a 0,7225 g precipitat galben. Să se calculeze normalitatea soluției inițială de $MeSO_4$. După efectuarea precipitării, măsurîndu-se *p*H-ul soluției, s-a găsit valoarea zero.

a) care este concentraţia ionilor H_3O^+ la care s-a făcut precipitarea ? b) care este molaritatea soluţiei de HCl folosită pentru acidulare ? c) cunoscîndu-se densitatea soluţiei folosite de HCl, $\rho = 1,082$ g/cm³, să se calculeze concentraţia procentuală a acesteia.

Probă de selecţie pentru O.I.Ch. 1972

R. Sulfura de culoare galbenă, precipitată în mediu acid, este CdS. Sulfatul este deci $CdSO_4$:



$$CdSO_4 + H_2S \xrightarrow{H^+} CdS + H_2SO_4$$

Se obţin $\frac{0,7225}{144,5} = 5\cdot10^{-3}$ moli CdS. Deci în 50 cm³ soluţie iniţială au fost $5\cdot10^{-3}$ moli $CdSO_4$ ($10\cdot10^{-3}$ vali $CdSO_4$). Rezultă

$$c_N = 10\cdot10^{-3}\cdot\frac{1000}{50} = 0,2 \text{ vali/l.}$$

a) $pH = -\lg[H^+] = 0$; $[H^+] = 1$ mol/l

b) neglijînd variaţiile de volum la amestecare, rezultă că volumul total al soluţiei este 50 + 10 = 60 cm³. Ionii H_3O^+ se obţin prin disocierea H_2SO_4 şi a HCl, pe care-i considerăm în aceste condiţii complet disociaţi ($\alpha = 1$). Din $5\cdot10^{-3}$ moli $CdSO_4$ se obţin $5\cdot10^{-3}$ moli H_2SO_4 care dau naştere la $2\cdot5\cdot10^{-3}$ moli H_3O^+. Dacă c_M este concentraţia molară a HCl, în 10 cm³ de soluţie de HCl vor fi : $10\cdot\frac{c_M}{1000} = 10^{-2}\cdot c_M$ moli HCl ($10^{-2}\cdot c_M$ moli H_3O^+). În 60 cm³ soluţie acidă sînt deci : $(10\cdot10^{-3} + 10^{-2}\cdot c_M)$ moli H_3O^+. Rezultă :

$$[H_3O^+] = \frac{1000}{60}\cdot10^{-2}(1 + c_M) = 1 \text{ ; } c_M = 5 \text{ moli/l}$$

c) $c_p = \frac{Mc_M}{10\cdot\rho} = 16,86\%$.

e.35. Într-un pahar Berzelius ce conţine 20 cm³ soluţie 3% de acid oxalic ($\rho = 1,023$ g/cm³) se adaugă dintr-o biuretă, picătură cu picătură, sub continuă agitare, NaOH (în prezenţa metiloranjului). Virajul indicatorului are loc cînd s-au adăugat 10,2 cm³ soluţie 5% de NaOH ($\rho = 1,06$ g/cm³). Determinaţi echivalentul-gram al acidului oxalic.

R. $20\cdot1,023\cdot\frac{3}{100} = 0,6138$ g acid oxalic sînt neutralizaţi deci de

$10,2\cdot1,06\cdot\frac{5}{100} = 0,5406$ g NaOH.

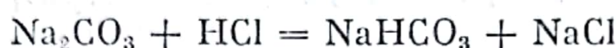
$$\frac{E_{ac\cdot oxalic}}{E_{NaOH}} = \frac{0,6138}{0,5406} \text{ ; } E_{ac\cdot oxalic} = 40\cdot\frac{0,6138}{0,5406} = 45,41$$

36. Se prepară 250 cm³ soluție de sodă anhidră ce conține urme de $NaHCO_3$ · 25 cm³ din această soluție consumă la titrarea în prezența fenolftaleinei 11,2 cm³ soluție 1 *N* de HCl. Aceeași cantitate de soluție consumă 24,5 cm³ soluție 1 *N* de HCl, în prezența metiloranjului. Calculați conținutul de $NaHCO_3$ din sodă.

R. P. Ungară 1975

R. În 25 cm³ soluție sînt x moli Na_2CO_3 și y moli $NaHCO_3$.

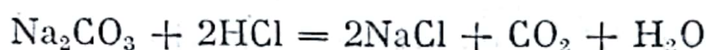
a) carbonatul se titrează cu HCl în prezența fenolftaleinei (sub agitare ușoară) pînă la bicarbonat:



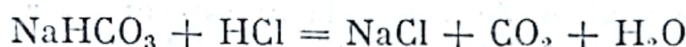
$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

$$x = 11{,}2 \cdot \frac{1}{1000} = 11{,}2 \cdot 10^{-3} \qquad (1)$$

b) amestecul de Na_2CO_3 și $NaHCO_3$ se titrează în prezența metiloranjului la acid carbonic, care se îndepărtează prin fierbere:



$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O$$



$$NaHCO_3 + HCl = NaCl + CO_2 + H_2O$$

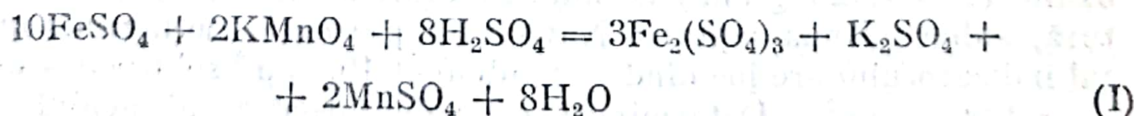
$$2x + y = \frac{34{,}5 \cdot 1}{1\,000} \quad (y = 2{,}1 \cdot 10^{-3}) \qquad (2)$$

Soda conține deci: $NaHCO_3\,\% = \frac{84y}{106x + 84y} \cdot 100 = 12{,}93.$

37. După acidulare, se titrează 25 cm³ de soluție de $FeSO_4$ și $Fe_2(SO_4)_3$ cu 18 cm³ soluție 0,1 *N* de $KMnO_4$. Se reduce în întregime Fe^{3+} din 25 cm³ de soluție cu amalgam de zinc, apoi se titrează cu 32,5 cm³ soluție 0,1 *N* de $KMnO_4$. Calculați cîte grame de $FeSO_4$ și $Fe_2(SO_4)_3$ sînt dizolvate într-un litru de soluție.

R. P. Ungară 1975

R. În 25 cm³ soluție sînt x moli $FeSO_4$ și y moli $Fe_2(SO_4)_3$. Ionul Fe^{2+} este titrat cu $KMnO_4$ în mediu sulfuric:



$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O \qquad (I)$$

Pentru titrare se folosesc $18 \cdot \frac{0{,}1}{1000} = 18 \cdot 10^{-4}$ vali $KMnO_4$, adică $\frac{18 \cdot 10^{-4}}{5}$ moli, deoarece în reacție Mn^{7+} cedează 5 electroni $E_{KMnO_4} = \frac{158}{5}$. Rezultă:

$$x = \frac{10}{2} \cdot \frac{18 \cdot 10^{-4}}{5} = 18 \cdot 10^{-4} \qquad (1)$$

Pentru determinarea fierului total din soluţie se reduce complet Fe^{3+} cu amalgam de zinc : $Fe^{3+} \xrightarrow{Zn(Hg)+H^+} Fe^{2+}$

Fe^{2+} este titrat apoi după ecuaţia (I) :

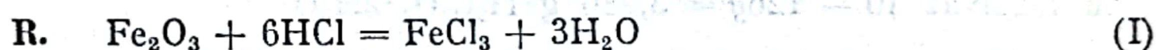
$$x + y = \frac{10}{2} \cdot \frac{32,6 \cdot 10^{-4}}{5} = 32,6 \cdot 10^{-4} \text{ ; } (y = 14,6 \cdot 10^{-4}) \qquad (2)$$

Într-un litru soluţie sînt deci $112x \cdot \frac{1000}{25} = 10,94$ g $FeSO_4$ şi

$$400y \cdot \frac{1000}{25} = 23,36 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3.$$

38. O cantitate de 0,25 g hematită fin pulverizată este atacată de HCl în exces. Soluţia obţinută se tratează picătură cu picătură cu $SnCl_2$, iar excesul de $SnCl_2$ este eliminat cu $HgCl_2$. După ce se adaugă $MnSO_4$ şi H_3PO_4, se titrează cu 25,6 cm³ soluţie 0,1 *N* de $KMnO_4$. Care este conţinutul procentual de fier al hematitei ? ($A_{Fe} = 55,85$).

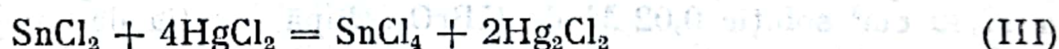
R. S. România 1974



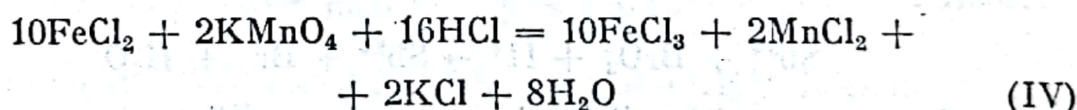
R. $$Fe_2O_3 + 6HCl = FeCl_3 + 3H_2O \qquad (I)$$



$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4 \qquad (II)$$



$$SnCl_2 + 4HgCl_2 = SnCl_4 + 2Hg_2Cl_2 \qquad (III)$$



$$10FeCl_2 + 2KMnO_4 + 16HCl = 10FeCl_3 + 2MnCl_2 + + 2KCl + 8H_2O \qquad (IV)$$

În ultima reacţie, echivalentul-gram al $KMnO_4$ este $E_{KMnO_4} = \frac{M}{5}$.

În 25,6 cm³ soluţie 0,1 *N* de $KMnO_4$ sînt $25,6 \cdot \frac{0,1}{1000} = 25,6 \cdot 10^{-4}$ vali $KMnO_4$ $\left(\frac{25,6 \cdot 10^{-4}}{5} \text{ moli}\right)$. Această cantitate de $KMnO_4$ reacţionează conform reacţiei (IV) cu $\frac{10}{2} \cdot \frac{25,6}{5} \cdot 10^{-4}$ moli $FeCl_2$, în componenţa cărora intră $25,6 \cdot 10^{-4}$ at-g Fe. Hematita conţine deci :

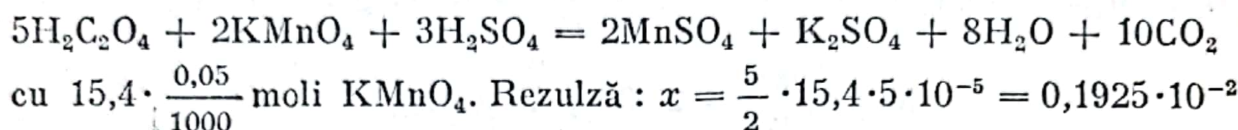
$$Fe\% = \frac{55,85 \cdot 25,6 \cdot 10^{-4}}{0,25} \cdot 100 = 57,19.$$

39. Se adaugă 10 g de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ la 50 g apă şi se agită pînă ce soluţia devine saturată. Se filtrează şi se cîntăresc 10 cm³ de filtrat găsindu-se 10,42 g. Se iau apoi 2 cm³ din soluţia saturată clară şi, după uşoară încălzire şi adăugare de H_2SO_4, se titrează cu 15,4 cm³ soluţie 0,05 M de $KMnO_4$, pînă ce culoarea soluţiei rămîne roz pal timp de 1 min.

a) calculați solubilitatea acidului oxalic anhidru în apă la temperatura de 20°C. b) calculați cîte grame de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ nu s-au dizolvat cînd echilibrul de solubilitate a fost atins.

R. P. Ungară 1957

R. În 2 cm³ soluție saturată (2,084 g) sînt x moli $H_2C_2O_4$ ce sînt titrați conform reacției :



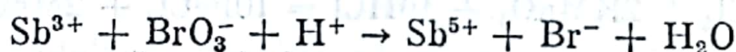
$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

cu $15{,}4 \cdot \frac{0{,}05}{1000}$ moli $KMnO_4$. Rezulză : $x = \frac{5}{2} \cdot 15{,}4 \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 0{,}1925 \cdot 10^{-2}$

În 2,084 g soluție saturată sînt $90 \cdot x$ moli $H_2C_2O_4$ și $(2{,}084 - 90x)$ g apă. La 100 g apă revin deci : $s = \frac{90x \cdot 100}{2{,}084 - 90x} = 9{,}237$ g $H_2C_2O_4$.

b) 50 g apă dizolvă y moli $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Soluția saturată astfel formată conține $(50 + 2 \cdot 18y)$ g apă și $90y$ g $H_2C_2O_4$. Solubilitatea este deci : $s = \frac{90y \cdot 100}{50 + 36y}$, de unde $y = \frac{50s}{9\,000 - 36s} = 53{,}285 \cdot 10^{-3}$. Nu s-au dizolvat $10 - 126y = 3{,}286$ g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

40. Se trece în soluție (se dizolvă) 1 g de aliaj Pb-Sb și se precipită plumbul prin adăugarea de sulfat. Stibiul se determină prin adăugarea a 27,40 cm³ soluție 0,02 M de $KBrO_3$, după ecuația de completat următoare :

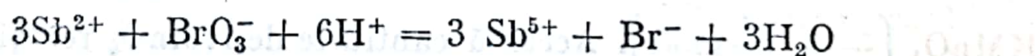


$$Sb^{3+} + BrO_3^- + H^+ \rightarrow Sb^{5+} + Br^- + H_2O$$

Determinați compoziția aliajului.

R. P. Ungară 1975

R. În 1 g aliaj sînt x at-g de Sb, pentru titrarea cărora



$$3Sb^{2+} + BrO_3^- + 6H^+ = 3\ Sb^{5+} + Br^- + 3H_2O$$

se folosesc $27{,}4 \cdot \frac{0{,}02}{1000} = 54{,}8 \cdot 10^{-5}$ moli BrO_3^-. Rezultă $x = 3 \cdot 54{,}8 \cdot 10^{-5} = 164{,}4 \cdot 10^{-5}$. Aliajul conține deci $Sb\% = \frac{122 \cdot x}{1} \cdot 100 = 20{,}05$ și restul Pb.

41. Se prepară o soluție de $Hg_2(NO_3)_2$ de concentrație 0,05 M. S-a lăsat soluția în repaus cîtva timp, apoi s-a controlat conținutul în Hg^{2+} al soluției. Pentru aceasta s-au tratat 20 cm³ soluție cu 25 cm³ soluție 0,05 M de iod în KI :

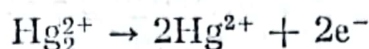


$$Hg_2^{2+} + I_2 + I^- \rightarrow [HgI_4]^{2-}$$

Se decolorează excesul de iod cu 30 cm³ soluție 0,02 *M* de $Na_2S_2O_3$. Care sînt concentrațiile ionilor Hg_2^{2+} și Hg^{2+} în soluție ? Ce procent de Hg_2^{2+} a fost oxidat ?

R. P. Ungară 1975

R. În timp, soluțiile sărurilor mercurului monovalent se oxidează parțial :

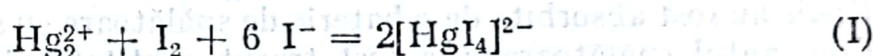


$$Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg^{2+} + 2e^-$$

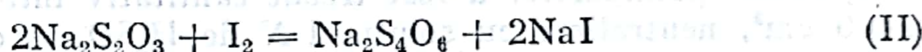
Din cei 0,05 moli/l ioni Hg_2^{2+} ai soluției, x moli/l se oxidează la Hg^{2+}, iar soluția mai conține y moli Hg_2^{2+} :

$$x + y = 0{,}05 \qquad (1)$$

Ionul Hg_2^{2+} se titrează conform ecuațiilor :



$$Hg_2^{2+} + I_2 + 6\ I^- = 2[HgI_4]^{2-} \qquad (I)$$



$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI \qquad (II)$$

În reacția (I) s-au folosit : $25 \cdot \frac{0{,}05}{1000} - 30 \cdot \frac{0{,}02}{1000} \cdot \frac{1}{2} = 95 \cdot 10^{-5}$ moli I_2.

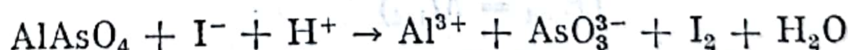
Rezultă relația :

$$\frac{20}{1000} x = 95 \cdot 10^{-5} \qquad (2)$$

$$x = 47{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{moli/l}; \qquad y = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{moli/l}.$$

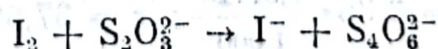
S-au oxidat : $\frac{2{,}5 \cdot 10^{-3}}{0{,}05} \cdot 100 = 5\%$ din ionii Hg_2^{2+} inițiali.

42. Se prepară 1 000 cm³ de soluție dizolvînd 5 g de sulfat de aluminiu cristalizat. Se iau 10 cm³ din această soluție și se precipită cantitativ ionul Al^{3+} sub formă de $AlAsO_4$. După filtrare și spălare, se dizolvă precipitatul în HCl și se adaugă KI la această soluție :



$$AlAsO_4 + I^- + H^+ \rightarrow Al^{3+} + AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

Culoarea specifică a iodului dispare după adăugarea a 30 cm³ soluție 0,1 *N* de $Na_2S_2O_3$:

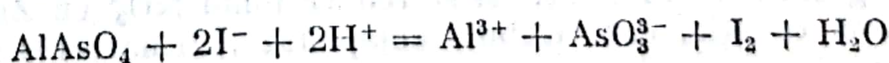


$$I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$$

Calculați numărul de molecule de apă cu care cristalizează $Al_2(SO_4)_3$.

R. P. Ungară 1975

R. În 100 cm³ soluție sînt 0,5 g (x moli) hidrat $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$

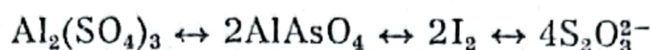


$$AlAsO_4 + 2I^- + 2H^+ = Al^{3+} + AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$



$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Cum două molecule de $Na_2S_2O_3$ cedează 2 electroni (pentru o moleculă revenind un electron), rezultă că normalitatea soluţiei de $Na_2S_2O_3$ este egală cu molaritatea ei: $E_{Na_2S_2O_3} = M_{Na_2S_2O_3}$. Conform reacţiilor avem:



$$Al_2(SO_4)_3 \leftrightarrow 2AlAsO_4 \leftrightarrow 2I_2 \leftrightarrow 4S_2O_3^{2-}$$

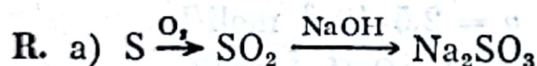
$$x = \frac{1}{4} \cdot 30 \cdot \frac{0,1}{1000} = 7,5 \cdot 10^{-4}$$

100 cm³ soluţie conţin $x(342 + 18n) = 0,5$ g $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$.

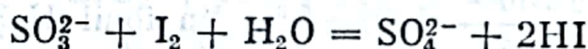
Se obţine $n = 18,03 \simeq 18$. ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$).

43. Pentru a determina conţinutul în sulf al oţelului s-a ars o probă de 20,73 g oţel într-un curent de oxigen, într-un cuptor electric. Gazele finale au fost absorbite de o baterie de spălătoare cu soluţii 1 *N* de NaOH. Conţinutul spălătoarelor a fost trecut cantitativ într-o fiolă cotată de 1 000 cm³, neutralizat cu soluţie 1 *N* de H_2SO_4 şi completat cu apă distilată pînă la 1 000 cm³. O probă de 100 cm³ din această soluţie a fost titrată în prezenţa amidonului pînă la coloraţie albastră, utilizînd 3,35 cm³ soluţie 0,01125 *N* de iod în KI. a) scrieţi ecuaţiile reacţiilor care se desfăşoară în timpul dozării sulfului, admiţînd că sulful nu se oxidează decît pînă la SO_2; b) calculaţi procentul de sulf din oţel.

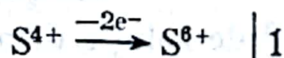
R. P. Polonă 1978



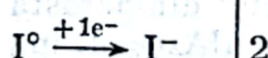
R. a) $S \xrightarrow{O_2} SO_2 \xrightarrow{NaOH} Na_2SO_3$



$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2HI$$



$$S^{4+} \xrightarrow{-2e^-} S^{6+} \quad | \; 1$$



$$I^0 \xrightarrow{+1e^-} I^- \quad | \; 2$$

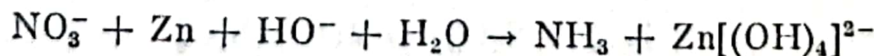
$(E_{Iod} = M_{Iod})$

În 20,73 g oţel sînt x moli S. Din stoechiometria proceselor rezultă: $S \leftrightarrow I_2$

$$\frac{100}{1000} \cdot x = 3,35 \cdot \frac{0,01125}{1\,000}; \; x = 37,6875 \cdot 10^{-5}.$$

Oţelul conţine: $S\% = \frac{32x}{20,73} \cdot 100 = 58,175 \cdot 10^{-3}$.

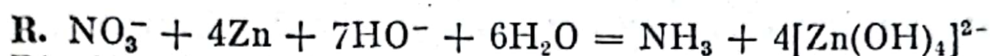
44. Se dă o soluţie de KNO_3 cu un conţinut necunoscut în KNO_3. Se iau 10 g din această soluţie şi se reduce ionul NO_3^- cu Zn în mediu alcalin după ecuaţia, care trebuie completată, următoarea:



$$NO_3^- + Zn + HO^- + H_2O \rightarrow NH_3 + Zn[(OH)_4]^{2-}$$

Amoniacul produs în reacţie se absoarbe în 60 cm³ soluţie 0,5 *N* de HCl, iar excesul de acid se neutralizează cu 40 cm³ soluţie 0,25 *N* de KOH. Determinaţi concentraţia molală a soluţiei de KNO_3.

R. P. Ungară 1975



R. $NO_3^- + 4Zn + 7HO^- + 6H_2O = NH_3 + 4[Zn(OH)_4]^{2-}$

Din 10 g de soluţie s-au obţinut $(60 \cdot 0{,}05 - 40 \cdot 0{,}25)10^{-3} = 20 \cdot 10^{-3}$ moli NH_3 ce provin din $20 \cdot 10^{-3}$ moli KNO_3 $(101 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 2{,}02$ g). 10 g soluţie conţin $20 \cdot 10^{-3}$ moli KNO_3 şi $10 - 2{,}02 = 7{,}98$g apă. La 1 000 g apă din această soluţie revin : $c_m = \frac{20 \cdot 10^{-3} \cdot 1\,000}{7{,}98} = 2{,}5062$ moli KNO_3.

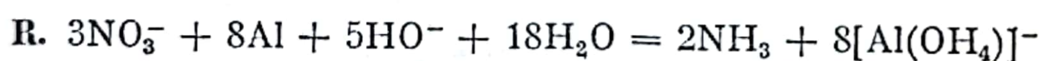
24. Identificarea substanţelor pe baza reacţiilor lor caracteristice

1. Pentru determinarea formulei unui compus anorganic gazos, ce nu conţine sulf, acesta s-a încălzit puternic pentru a se descompune în elementele componente şi a fost trecut apoi prin tuburi ce conţin metale încălzite la roşu. După răcire, se observă o mărire a masei tuburilor ce conţineau, în ordine, Ag, Cu şi Ca. Propuneţi o formulă posibilă a compusului.

R. Argintul se combină cu halogenii, cuprul cu oxigenul, iar calciul formează nitrura. Deci substanţa analizată conţine halogeni, oxigen şi azot. Poate fi vorba, de exemplu de o halogenură de nitrozil : NOCl, NOBr.

2. O cantitate de 0,6 g dintr-un azotat anhidru pur este redus cu un aliaj de aluminiu în mediu alcalin, iar amoniacul format este absorbit în 20 cm³ soluţie 0,5 *N* de HCl. Excesul de acid este titrat cu 8,13 cm³ soluţie 0,5 *N* de NaOH. Indicaţi ce nitrat a fost folosit.

R. D. Germană 1976



R. $3NO_3^- + 8Al + 5HO^- + 18H_2O = 2NH_3 + 8[Al(OH_4)]^-$

Amoniacul degajat este titrat cu $(20 - 8{,}13) \cdot \frac{0{,}5}{1000} = 5{,}935 \cdot 10^{-3}$ vali HCl. Din reacţie s-au obţinut deci $5{,}935 \cdot 10^{-3}$ moli NH_3 ce provin din $5{,}935 \cdot 10^{-3}$ moli NO^- ($\approx 368 \cdot 10^{-3}$ g). Formula azotatului iniţial este $Me(NO_3)_x$ şi este format din $368 \cdot 10^{-3}$ g NO_3^- şi $0{,}6 - 368 \cdot 10^{-3} = 232 \cdot 10^{-3}$ g metal. Se poate scrie :

$$\frac{E_{Me}}{E_{NO_3^-}} = \frac{E_{Me}}{62} = \frac{232 \cdot 10^{-3}}{368 \cdot 10^{-3}}; \; E_{Me} \cong 39.$$

Me este K iar formula azotatului este KNO_3.

3. Un metal necunoscut formează un hexacloroplatinat insolubil. Prin calcinarea a 1 g din această sare se obţine un reziduu solid. Acesta se tratează cu apă caldă şi mai rămîn 0,4012 g rest insolubil în acizi sau alcalii. Care este metalul care formează sarea ? Scrieţi ecuaţia reacţiei chimice care are loc şi daţi toate explicaţiile necesare.

R. Hexacloroplatinații conțin ionul complex $[PtCl_6]^{2-}$. Reziduul insolubil în acizi și baze este evident platina. 0,4012 g Pt intră în componența a $\frac{408}{195} \cdot 0{,}4012 = 0{,}8395$ g $[PtCl_6]^{2-}$. Masa metalului din hexacloroplatinat se determină prin diferență: $1 - 0{,}8395 = 0{,}1605$ g. Anionul $[PtCl_6]^{2-}$ fiind divalent, va avea echivalentul-gram egal cu $\frac{408}{2} = 204$ g. Se scrie legea echivalenților:

$$\frac{E_{Me}}{204} = \frac{0{,}1605}{0{,}8395}, \quad E_{Me} = 38{,}95 \approx 39 \ (Me = K)$$

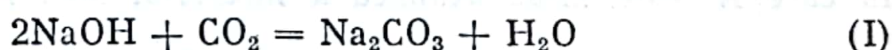


$$K_2PtCl_6 \overset{t^\circ}{=} 2KCl + Pt + 2Cl_2$$

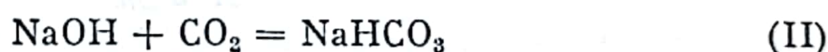
4. 6 g dintr-o anumită substanță X s-au ars în atmosferă de oxigen. Produșii rezultați din combustie sînt complet absorbiți în 38,57 cm^3 soluție 37% de NaOH ($\rho = 1{,}40$ g/cm^3). Conținutul de hidroxid alcalin în soluția formată astfel este de două ori mai mic decît în soluția inițială. Soluția finală poate lega chimic 11,2 l de CO_2 (c.n.). Ce substanță a fost arsă?

U.R.S.S. 1979

R. În soluția inițială sînt $38{,}57 \cdot 1{,}40 \cdot \frac{37}{100} = 19{,}979 \approx 20$ g NaOH (0,5 moli). Hidroxidul de sodiu poate reacționa cu CO_2 după ecuațiile:



$$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O \qquad (I)$$



$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3 \qquad (II)$$

Soluția finală poate lega 11,2 l CO_2 (0,5 moli), deci poate conține între 0,5 moli NaOH — conform reacției (II) — și 1,0 moli NaOH — conform reacției (I). Este evident că masa de NaOH din soluția finală nu poate fi mai mare decît cea din soluția inițială, prin urmare în soluția finală sînt 0,5 moli NaOH: produșii rezultați prin ardere nu reacționează deci cu NaOH. Scăderea conținutului procentual al NaOH în soluția finală se explică prin mărirea (dublarea) masei soluției (prin absorbția în apă a produselor de ardere).

Masa soluției inițiale $= 38{,}57 \cdot 1{,}40 = 53{,}998 \approx 54$ g.

Produșii de combustie cîntăresc de asemenea 54 g, din care: $54 - 6 = 48$ g reprezintă cantitatea de oxigen consumată. Se poate scrie:

$$\frac{E_X}{E_O} = \frac{E_X}{8} = \frac{6}{48} \quad E_X = 1$$

Substanța X nu poate fi decît hidrogenul.

5. 2,7 g de substanţă compusă din trei elemente a fost tratată cu clor gazos. În urma acestui proces a rezultat un amestec de cloruri metalice şi s-au eliberat 4,48 l HCl (c.n.). Determinaţi formula acestei substanţe, cunoscînd că unul din elementele componente este un metal al cărui conţinut în substanţă este de 42,59% iar în clorura sa de 39,32%.

U.R.S.S. 1979

R. Formarea HCl în produşii de clorurare indică prezenţa hidrogenului în compusul iniţial. În $\frac{4,48}{22,4} = 0,20$ moli HCl sînt 0,20 at-g H (0,20 g). Cunoscînd compoziţia clorurii formate de unul din metale, se poate determina echivalentul acestuia:

$$\frac{E_{Me}}{E_{Cl}} = \frac{E_{Me}}{35,5} = \frac{39,32}{100 - 39,32} \qquad E_{Me} = 23 \text{ (Me = Na)}$$

Substanţa supusă clorurării conţine deci: 42,52% Na, $\frac{0,20}{2,7} \cdot 100 = 7,48\%$ H şi $100 - (42,52 + 7,48) = 50,00\%$ Me′.

Fie $Na_xMe'_yH_z$ formula compusului ($x, y, z \in \mathbf{N}$). Rezultă:

$$\frac{23 \cdot x}{42,52} = \frac{A' \cdot y}{50} = \frac{z}{7,48} \qquad (1)$$

în care A' este masa atomică a metalului Me′. Evident:

$$A' \in \mathcal{M} \qquad (2)$$

Sistemul (1) este echivalent cu următorul:

$$A' = \frac{32 \cdot 50}{42,52} \cdot \frac{x}{y} \approx 27 \cdot \frac{x}{y} = \left(\frac{27}{y}\right) \cdot x \qquad (3)$$

$$z = \frac{23 \cdot 7,48}{42,52} x \approx 4x \qquad (4)$$

Pentru diferite valori naturale ale lui x şi y se obţin numai următoarele valori acceptabile pentru A' ($A' \in \mathcal{M}$).

$x = 1$; $y = 1$; $z = 4$ — $A' = 27$ (Me′ = Al)
formula compusului este $NaAlH_4$

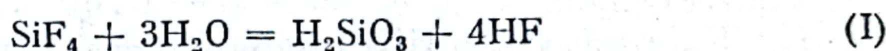
$x = 1$; $y = 3$; $z = 4$ — $A' = 9$ (Me′ = Be)
însă compusul cu formula $NaBe_3H_4$ nu există.

Substanţa iniţială a fost deci $NaAlH_4$ — hidrura de sodiu-aluminiu.

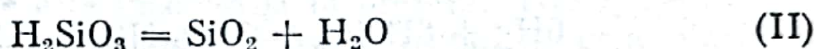
6. Prin acţiunea acidului fluorosilicic asupra a 25 g soluţie 10% de sare necunoscută X s-a obţinut un precipitat gelatinos A. Acesta

prin calcinare formează 1,9463 g rest B solubil în apă şi elimină un gaz incolor C, care este prins în apă, soluţia evaporată şi apoi calcinată. Se obţin 1,0067 g substanţă D insolubilă în apă, puţin reactivă. Scrieţi ecuaţiile tuturor transformărilor descrise şi determinaţi formulele compuşilor X, A, B, C şi D.

R. Substanţa A este fluorosilicatul metalului care formează sarea X (A conţine deci ionul SiF_6^{2-}). La calcinare se degajă SiF_4 (C) care cu apa dă acidul silicic H_2SiO_3. La încălzirea H_2SiO_3 se obţine silicea SiO_2 (D).



$$SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HF \qquad (I)$$



$$H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O \qquad (II)$$

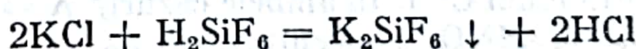
La 1,0067 g SiO_2 corespund $\frac{104}{60} \cdot 1{,}0067 = 1{,}7449$ g SiF_4 şi respectiv $\frac{142}{60} \cdot 1{,}0067 = 2{,}3825$ g SiF_6^{2-} din A. Cantitatea de fluorosilicat A supusă calcinării este : $m_A = m_B + m_C = 1{,}9463 + 1{,}7449 = 3{,}6912$ g. Sarea A este formată din 2,3825 g anion SiF_6^{2-} şi $3{,}6912 - 2{,}3825 = 1{,}3087$ g cation al metalului Me. Rezultă :

$$\frac{E_{Me}}{E_{SiF_6^{2-}}} = \frac{E_{Me}}{\frac{142}{2}} = \frac{1{,}3087}{2{,}3825}; \quad E_{Me} = 39 \quad (Me = K).$$

$25 \cdot \frac{10}{100} = 2{,}5$ g sare X conţin 1,3087 g K^+ şi $2{,}5 - 1{,}3087 = 1{,}1913$ g anion.

$\frac{E_{an}}{E_K} = \frac{E_{an}}{39} = \frac{1{,}1913}{1{,}3087}$; $E_{an} \approx 35{,}5$, ce corespunde clorului. X este deci KCl.

Reacţiile care au loc :



$$2KCl + H_2SiF_6 = K_2SiF_6 \downarrow + 2HCl$$



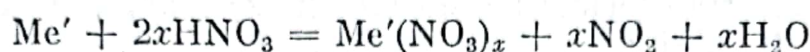
$$K_2SiF_6 \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} 2KF + SiF_4 \uparrow$$

7. Prin acţiunea unei soluţii de HCl diluat în exces asupra a 10 g aliaj format de 2 metale, masa acestuia se micşorează cu 2,3 g, eliberîndu-se astfel 1,12 l gaz (c.n.). Prin dizolvarea a 1 g din reziduul rămas în exces de HNO_3 concentrat se obţin 0,224 l NO_2 (c.n.). Ce metale pot forma aliajul ? Care este compoziţia aliajului şi ce se întîmplă în cazul acţiunii HNO_3 diluat asupra lui ?

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Aliajul este format din metalele Me (solubil în HCl) și Me'.

$$\frac{E_{Me}}{11,2} = \frac{2,3}{1,12}, \quad E_{Me} = 23 \quad (Me = Na)$$

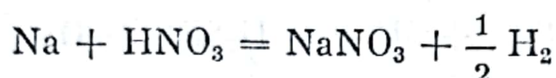


$$Me' + 2xHNO_3 = Me'(NO_3)_x + xNO_2 + xH_2O$$

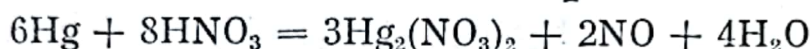
$$\frac{A_{Me'}}{22,4 \cdot x} = \frac{E_{Me'}}{22,4} = \frac{1}{0,224}, \quad E_{Me'} = 100, \quad Me' = Hg$$

Aliajul conține: $Na\% = \frac{2,3}{10} \cdot 100 = 23$; $Hg\% = 77$.

Cu HNO_3 diluat au loc reacțiile:



$$Na + HNO_3 = NaNO_3 + \frac{1}{2} H_2$$

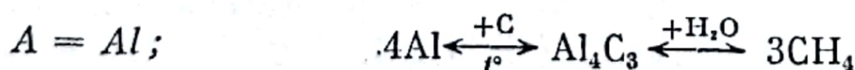


$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

8. 100 g aliaj format din metalele A și B se tratează cu un acid mineral concentrat. Se dizolvă numai componenta B, obținîndu-se o sare și o anhidridă volatilă. Prin calcinarea sării rezultă 12,5 g oxid de metal divalent și se degajă aceeași anhidridă volatilă. Componenta A, nedizolvată în acid, este calcinată la 1 000°C cu cărbune, în absența aerului. Prin hidroliza topiturii răcite, se obțin 56 l CH_4 (c.n.). Se cere: a) care sînt cele două metale care intră în compoziția aliajului? b) care este acidul mineral folosit? c) să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice care au loc; d) care este compoziția procentuală a aliajului?

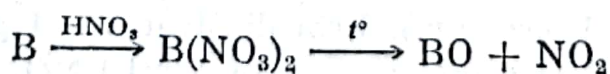
R. S. România 1974

R. Reacția de dizolvare a metalului B în acid concentrat cu degajare de anhidridă, dovedește că metalul este în urma H în seria de activitate, iar acidul are caracter oxidant, (HNO_3, H_2SO_4 etc.). A nu se dizolvă în acid, explicația putînd fi: 1) A este un metal nobil (ipoteză infirmată de reacția lui cu carbonul); 2) A este un metal ce se pasivizează în contact cu acidul concentrat. Pe de altă parte, dintre carburile metalice (topirea lui A cu carbon) numai Al_4C_3 și Be_2C formează prin hidroliză CH_4 (conțin ionul C^{4-}). În ambele cazuri, A = Al sau A = Be, acidul pasivizant este HNO_3 concentrat.



A = Al; $$4Al \xrightarrow[t^\circ]{+C} Al_4C_3 \xrightarrow{+H_2O} 3CH_4$$

Aliajul conține $4 \cdot 27 \cdot \frac{56}{22,4} = 90$ g Al (90%) și 10 g metal B (10%).



$$B \xrightarrow{HNO_3} B(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} BO + NO_2$$

$$\frac{m_{metal}}{m_{oxid}} = \frac{M_B}{M_B + 16} = \frac{10}{12,5} \quad (M_B = 64, \ B = Cu)$$



A = Be; $$2Be \rightarrow Be_2C \rightarrow CH_4$$

Aliajul conţine $2 \cdot 9 \cdot \frac{56}{22,4} = 45$ g Be (45%) şi 55 g B ;

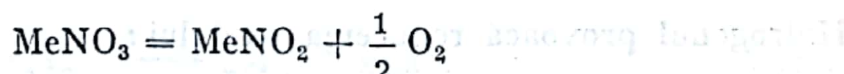
$$\frac{M_B}{M_B + 16} = \frac{55}{12,5}, \; M_B = -20,7, \text{ imposibil.}$$

Aliajul a fost format deci din Al şi Cu.

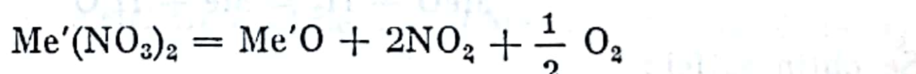
9. Se supune descompunerii termice un amestec ce conţine azotatul unui metal monovalent şi al unui metal divalent. În urma reacţiei de descompunere se obţin 308,2 g amestec solid şi 67,23 l (c.n.) amestec gazos. Prin spălarea cu apă a amestecului solid, urmată de uscare, acesta cîntăreşte 223,2 g şi este format dintr-un oxid de culoare galbenă. Soluţia rezultată la spălare este incoloră şi în prezenţa $HClO_4$ depune un precipitat de culoare albă. Amestecul gazos formează prin dizolvare în apă 126 g HNO_3. Se cere : a) să se definească natura azotaţilor din amestec ; b) să se scrie ecuaţiile reacţiilor care au loc.

R. S. România 1974

R. Fie $MeNO_3$ şi respectiv $Me'(NO_3)_2$ formulele celor doi azotaţi, A şi A' masa atomică a metalului Me, respectiv Me'. Amestecul conţine x moli $MeNO_3$ şi y moli $Me'(NO_3)_2$. Reziduul rezultat la calcinare este format evident dintr-un azotat solubil (Me = metal alcalin) şi un oxid Me'O



$$MeNO_3 = MeNO_2 + \frac{1}{2} O_2$$



$$Me'(NO_3)_2 = Me'O + 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2$$

La calcinare se obţin 308,2 g reziduu

$$m_{rez} = m_{MeNO_2} + m_{Me'O} = (A + 46)x + (A' + 16)y = 308,2 \qquad (1)$$

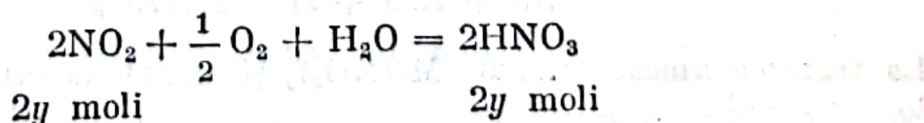
şi se degajă 67,23 l gaze :

$$V_{gaze} = 22,4\left(\frac{x}{2} + 2y + \frac{y}{2}\right) = 67,23 \text{ litri.} \qquad (2)$$

În apă se dizolvă azotitul şi mai rămîne ca reziduu Me'O :

$$(A' + 16)y = 223,2 \qquad (3)$$

La dizolvarea în apă a gazelor :



$$2NO_2 + \frac{1}{2} O_2 + H_2O = 2HNO_3$$

$2y$ moli $\qquad\qquad 2y$ moli

se obţin : $\qquad 63 \cdot 2y = 126$ g $HNO_3 \qquad (4)$

Din sistemul de ecuaţii (1), ..., (4) se obţine : $y = 1$, $x = 1$. $A' = 207{,}2$ ($Me' = Pb$) şi $A = 39$ ($Me = K$). Amestecul a fost format din KNO_3 şi $Pb(NO_3)_2$. Într-adevăr, PbO este galben şi K^+ formează cu $HClO_4$ un precipitat de culoare albă.

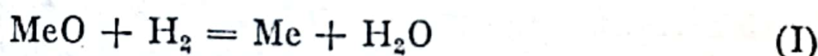
10. Un amestec este format dintr-un metal Me, sulfatul său $MeSO_4$ şi oxidul său MeO. Peste acest amestec, încălzit la 250°C, se trece un curent de hidrogen. După încetarea reacţiei se observă că masa de metal pur a crescut cu 32,80 g, iar volumul de H_2 consumat este 11,48 l (c.n.). În urma aceluiaşi proces, rezultă şi o cantitate oarecare de apă, care este izolată. În etapa a doua, amestecul nou obţinut este tratat cu HNO_3 concentrat. Cantitatea totală de apă rezultată în ambele reacţii este de 26,775 g. În etapa a treia, amestecul de săruri obţinut este tratat cu 1 587,50 cm³ soluţie 1 *N* de NaOH, cantitate necesară pentru o precipitare completă. Se cere : a) să se identifice metalul Me ; b) să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice şi să se calculeze masa iniţială a amestecului ; c) să se determine compoziţia procentuală a amestecului iniţial.

R. S. România 1974

R. În m grame amestec iniţial sînt x at-g metal Me, y moli sulfat $MeSO_4$ şi z moli MeO (masa atomică a metalului este A) :

$$xA + y(A + 96) + z(A + 16) = m \qquad (1)$$

Hidrogenul provoacă reducerea oxidului :



$$MeO + H_2 = Me + H_2O \qquad (I)$$

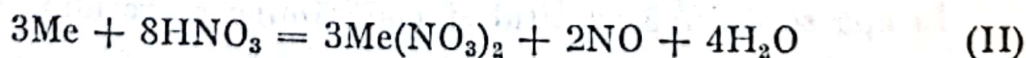
Se obţin astfel :

$$zA = 32{,}80 \text{ g Me} \qquad (2)$$

şi se consumă :

$$22{,}4z = 11{,}48 \text{ l } H_2 \qquad (3)$$

În reacţia cu HNO_3 a amestecului $Me + MeSO_4$ nu se degajă H_2 şi se obţine apă :

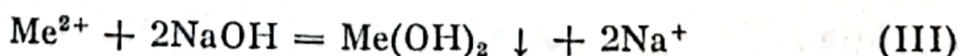


$$3Me + 8HNO_3 = 3Me(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O \qquad (II)$$

Cantitatea de apă obţinută din (I) şi (II) este :

$$18z + 18(x + z) = 26{,}775 \text{ g} \qquad (4)$$

La tratarea amestecului de $Me(NO_3)_2$ şi $MeSO_4$ (solubil) cu NaOH are loc procesul :



$$Me^{2+} + 2NaOH = Me(OH)_2 \downarrow + 2Na^+ \qquad (III)$$

Sînt necesari :

$$2(x + y + z) = 1{,}5875 \text{ moli NaOH} \qquad (5)$$

Soluţiile sistemului (1), ..., (5) sînt : $z = 0{,}5125$; $A = 64$ (Me = Cu) ;

$$x = 0{,}4625 ;\ y = 0{,}18125 ;\ m = 99{,}6 ;$$

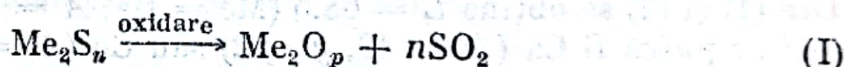
c) $Cu\ \% = \frac{64x}{m} \cdot 100 = 29{,}72$; $CuSO_4\ \% = \frac{160y}{m} \cdot 100 = 29{,}12$;

$$CuO\ \% = \frac{80z}{m} \cdot 100 = 41{,}16.$$

11. Prin prăjirea a 11,94 g amestec din sulfurile a două metale necunoscute, rezultă 10,08 g reziduu. La tratare cu 515 cm³ soluţie 0,2 *N* de HCl se dizolvă numai 4,05 g din reziduu, rămînînd nedizolvat un rest metalic. Excesul de acid se neutralizează cu 30 cm³ soluţie 0,1 *N* de NaOH. Care sînt substanţele din amestecul iniţial ?

R. S. România 1974

R. Amestecul este format din Me_2S_n şi Me'_2S_m



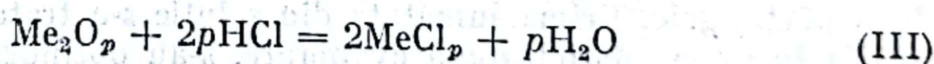
$$Me_2S_n \xrightarrow{\text{oxidare}} Me_2O_p + nSO_2 \qquad (I)$$

(Nu este exclus ca valenţa metalului Me să se modifice în timpul oxidării).



$$Me'_2S_m \xrightarrow{\text{oxidare}} 2Me' + mSO_2 \qquad (II)$$

Reziduul obţinut la prăjire conţine 6,03 g Me' şi 4,05 g oxid Me_2O_p solubil în HCl :



$$Me_2O_p + 2pHCl = 2MeCl_p + pH_2O \qquad (III)$$

În reacţia (III) se consumă : $515 \cdot \frac{0{,}2}{1\,000} - 30 \cdot \frac{0{,}1}{1\,000} = 0{,}1$ moli HCl.

$\frac{m_{oxid}}{\text{nr. moli HCl}} = \frac{2A_{Me} + 16p}{2p} = E_{Me} + 8 = \frac{4{,}05}{0{,}1}$; $E_{Me} = 32{,}5$ (Me = Zn, $n = p = 2$). Reziduul conţine deci $\frac{4{,}05}{81} = 0{,}05$ moli ZnO ce provin din 0,05 moli ZnS. Amestecul iniţial de sulfuri conţine : $11{,}84 - 0{,}05 \cdot 97 =$ $= 6{,}99$ g M'_2S_m, compusă din 6,03 g Me' şi $6{,}99 - 6{,}03 = 0{,}96$ g S.

$$\frac{E_{Me'}}{E_{S^{2-}}} = \frac{E_{Me'}}{16} = \frac{6{,}03}{0{,}96} ;\ E_{Me'} = 100{,}5 \text{ (Me' = Hg)}.$$

Amestecul de sulfuri este format din ZnS şi HgS.

12. Se toarnă 50 g soluţie 10,44% de azotat necunoscut peste 200 g soluţie 1,36% de sulfat solubil şi se depun 4,66 g precipitat. Să se de-

termine ce săruri au intrat în componenţa soluţiilor indicate, dacă cei doi compuşi au reacţionat integral, iar excesul de $BaCl_2$ adăugat nu conduce la formarea de precipitat.

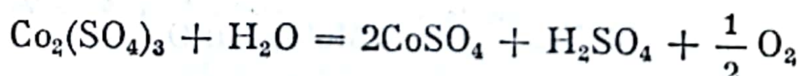
U.R.S.S. 1972

R. $50 \cdot \frac{10,44}{100} = 5,22$ g azotat $Me(NO_3)_x$ reacţionează cu $200\frac{1,36}{100} = 2,72$ g sulfat $Me'_2(SO_4)_y$ $\left(E = \frac{A_{Me}}{x}, E' = \frac{A_{Me'}}{y}\right)$. La amestecarea soluţiilor are loc o reacţie de schimb ; deoarece toţi azotaţii sînt solubili în apă, înseamnă că precipitatul depus este sulfatul $Me_2(SO_4)_x$. Sărurile se combină în cantităţi proporţionale cu echivalenţii lor ; se poate scrie :

$$\frac{E_{Me(NO_3)_x}}{E_{Me'_2(SO_4)_y}} = \frac{E + 62}{E' + 48} = \frac{5,22}{2,72} \qquad (1)$$

$$\frac{E_{Me(NO_3)_x}}{E_{Me_2(SO_4)_x}} = \frac{E + 62}{E' + 48} = \frac{5,22}{4,66} \qquad (2)$$

Din (1) şi (2) se obţine $E = 68,5$ ($Me = Ba$, $A = 137$, $x = 2$) şi $E' = 20$. Me' ar putea fi Ca ($A' = 40$, $y = 2$) sau Co ($A' = 60$, $y = 3$). Deoarece $CaSO_4$ este puţin solubil în apă ($8 \cdot 10^{-3}$ moli/l) se alege Me = Co, deşi sărurile de Co (III) sînt instabile :



$$Co_2(SO_4)_3 + H_2O = 2CoSO_4 + H_2SO_4 + \frac{1}{2} O_2$$

13. 50 g soluţie 13,6% dintr-o sare necunoscută s-a împărţit în două părţi egale. Prima jumătate din soluţie s-a tratat ca o soluţie de NaOH în exces. Astfel, după evaporare, s-au obţinut 2,32 g precipitat solid. Din a 2-a jumătate a soluţiei iniţiale, după tratare cu soluţie de $BaCl_2$ în exces, s-a obţinut 2,87 g precipitat, practic insolubil în HCl diluat. Determinaţi sarea conţinută în soluţia iniţială şi propuneţi o posibilitate de obţinere a ei. Alcătuiţi ecuaţiile reacţiilor amintite în problemă.

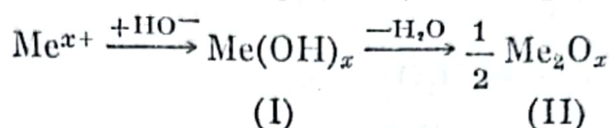
Olimpiadă U.R.S.S.

R. Fiecare porţiune de soluţie conţine $50 \cdot \frac{13,6}{100} \cdot \frac{1}{2} = 3,4$ g sare, formată din m g cation Me^{x+} (masa atomică M) şi m' grame anion A^{y-} (masa moleculară M') :

$$m + m' = 3,4 \qquad (1)$$

$$\frac{E_{Me}}{E_A} = \frac{m}{m'} \quad \left(E_{Me} = \frac{M}{x}, \; E_A = \frac{M'}{y}\right) \qquad (2)$$

La tratarea cu hidroxizi alcalini, precipită de obicei hidroxidul $Me(OH)_x$, dar se poate obține și oxidul respectiv (cazul Ag, Hg etc.)



$$Me^{x+} \xrightarrow{+HO^-} \underset{(I)}{Me(OH)_x} \xrightarrow{-H_2O} \underset{(II)}{\frac{1}{2} Me_2O_x}$$

Cînd precipitarea se oprește la (I) se poate scrie:

$$\frac{E_{Me}}{E_{Me(OH)_x}} = \frac{E_{Me}}{E_{Me} + 17} = \frac{m}{2,32} \qquad (3)$$

Iar pentru (II):

$$\frac{E_{Me}}{E_{Me_2O_x}} = \frac{E_{Me}}{E_{Me} + 8} = \frac{m}{2,32} \qquad (4)$$

La tratare cu $BaCl_2$ poate precipita:

— clorura metalului: $Me^{x+} \xrightarrow{Cl^-} MeCl_x$

$$\frac{E_{Me}}{E_{MeCl_x}} = \frac{E_{Me}}{E_{Me} + 35,5} = \frac{m}{2,87} \qquad (5)$$

— sarea de bariu a anionului: $2A^{y-} \xrightarrow{Ba^{2+}} Ba_yA_2$

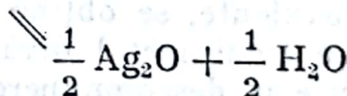
$$\frac{E_A}{E_{Ba_yA_2}} = \frac{E_A}{E_A + 68,75} = \frac{m'}{2,87} \qquad (6)$$

— sau amîndouă, (vezi problema 15-11).

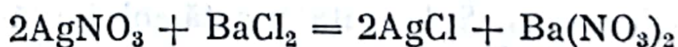
Din cele 4 posibilități de combinare a celor 6 ecuații: (1, 2, 3, 5), (1, 2, 4, 5), (1, 2, 3, 6) și (1, 2, 4, 6) convine numai soluția sistemului (1, 2, 4, 5): $E_{Me} = 108$ (Me = Ag), $E_A = 62$ ($A = NO_3^-$). Sarea inițială este deci $AgNO_3$.



$$AgNO_3 + NaOH = NaNO_3 + AgOH$$



$$\searrow \frac{1}{2} Ag_2O + \frac{1}{2} H_2O$$



$$2AgNO_3 + BaCl_2 = 2AgCl + Ba(NO_3)_2$$

14. 42 g dintr-o sare A se împart în două porțiuni de masă egală. Prima porțiune se dizolvă în apă distilată după care se tratează cu soluția sării X. În eprubeta în care s-a realizat această experiență nu s-a constatat nici o schimbare. Cealaltă porțiune se supune calcinării rezultînd 13,25 g substanță B și un amestec de gaz C cu 2,25 g vapori de apă. Substanța B se dizolvă în apă distilată și se tratează cu soluție de sare X, rezultînd 12,5 g precipitat alb D. Acesta prin calcinare depune un oxid MeO și degajă 2,8 l gaz C (c.n.). Să se determine substanțele necunoscute, dacă sarea X formează la tratare cu o soluție de $AgNO_3$ un precipitat alb, solubil în soluție de amoniac.

R. S. România 1974

R. Transformările descrise sînt:

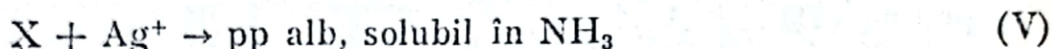

$$A + X \rightarrow \text{produşi solubili} \qquad (I)$$


$$A \xrightarrow{t^\circ} B + H_2O + C \qquad (II)$$

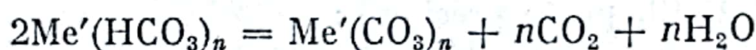

21 g 13,25 g 2,25 g

$$B + X \rightarrow D\downarrow \qquad (III)$$


$$D \xrightarrow{t^\circ} MeO + C \qquad (IV)$$


$$X + Ag^+ \rightarrow \text{pp alb, solubil în } NH_3 \qquad (V)$$

Comportarea la încălzire a lui A (reacţia (II) corespunde unui bicarbonat, C = CO_2:


$$2Me'(HCO_3)_n = Me'(CO_3)_n + nCO_2 + nH_2O$$

$$\frac{E_{Me'(HCO_3)_n}}{E_{H_2O}} = \frac{E_{Me'} + E_{HCO_3^-}}{E_H + E_O} = \frac{E_{Me'} + 61}{1 + 8} = \frac{21}{2,25};\quad E_{Me} = 23 \quad (Me' = Na);$$

B = Na_2CO_3. D este deci carbonatul insolubil $MeCO_3$, Me formînd şi un bicarbonat solubil $Me(HCO_3)_2$ (reacţia (I).


$$MeCO_3 = MeO + CO_2$$

$$\frac{E_{MeCO_3}}{E_{MeO}} = \frac{E_{Me} + E_{CO_3^{2-}}}{E_{Me} + E_O} = \frac{\frac{A_{Me}}{2} + \frac{60}{2}}{\frac{A}{2} + 8} = \frac{12,5}{2,8};\quad A_{Me} = 40 \quad (Me = Ca).$$

Dintre anionii posibili ai sării solubile de calciu X, corespunde reacţiei (V) numai Cl^-; X = $CaCl_2$.

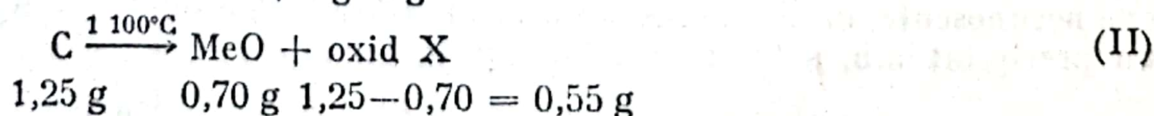
15. Prin amestecarea soluţiilor a două substanţe necunoscute în raporturi echivalente, se obţine un precipitat cu masa 1,25 g care reprezintă sarea unui metal divalent Me. Calcinarea acestui precipitat la 1 100°C duce la descompunerea lui într-un oxid solid MeO cu masa 0,70 g şi alt oxid gazos. Substanţa uscată, obţinută după evaporarea filtratului, are masa de 2 g. Descompunerea acestei sări la 215°C duce la obţinerea a doi produşi: un oxid gazos şi 0,90 g vapori de apă. Volumul total al amestecului gazos obţinut este 1,68 l (c.n.). Determinaţi care sînt substanţele necunoscute şi exprimaţi prin ecuaţii chimice interacţiunile care au loc.

Olimpiada Internaţională de Chimie 1973

R.


$$A + B \rightarrow C + D \qquad (I)$$

1,25 g 2 g


$$C \xrightarrow{1\,100^\circ C} MeO + \text{oxid } X \qquad (II)$$

1,25 g 0,70 g 1,25—0,70 = 0,55 g



$$\underset{2\ g}{D} \xrightarrow{215^\circ C} \underset{1{,}1\ g}{\mathcal{R}_xO_y} + \underset{0{,}9\ g}{H_2O} \qquad (III)$$

Amestecul gazos format din 0,9 g H_2O (0,05 moli) și 1,1 g $\mathcal{R}_xO_y$ $\left(\frac{1{,}1}{M}\right.$ moli, M fiind masa moleculară a oxidului$\left.\right)$ ocupă :

$$22{,}4\left(0{,}05 + \frac{1{,}1}{M}\right) = 1{,}68\ l.$$

De unde $M = xM_{\mathcal{R}} + 16y = 44$,
cu condiția evidentă $y \leqslant 2$ (pentru $y = 3$, $16y = 48 > 44$, imposibil).

a) $y = 1$, $xM_{\mathcal{R}} = 28$; $M_{\mathcal{R}} = \frac{28}{x}$

$x = 1$, $M_{\mathcal{R}} = 28$, SiO, imposibil
$x = 2$, $M_{\mathcal{R}} = 14$, N_2O, posibil
$x = 3$, $M_{\mathcal{R}} = 9{,}3$, Be_3O, imposibil

b) $y = 2$ $M_{\mathcal{R}} = \frac{12}{x}$

$x = 1$, $M_{\mathcal{R}} = 12$, CO_2 — posibil

(pentru $x \geqslant 2$ se obțin soluții imposibile). Prin descompunerea substanței D se obțin deci 0,05 moli H_2O și $\frac{1{,}1}{4{,}4} = 0{,}025$ moli $\mathcal{R}_xO_y$, în raportul molar $H_2O : \mathcal{R}_xO_y = 2 : 1$. Dacă $\mathcal{R}_xO_y$ este CO_2, formula lui D este $(H_2O)_2 \cdot CO_2 = H_4CO_4$ — imposibil. Deci $\mathcal{R}_xO_y$ are formula N_2O, iar D este NH_4NO_3.

Din seria de transformări (I) și (II) se observă că la 2 g NH_4NO_3 (D) corespund 0,70 g MeO. Se poate scrie :

$$\frac{E_{NH_4NO_3}}{E_{MeO}} = \frac{E_{NH_4^+} + E_{NO_3^-}}{E_{Me} + E_O} = \frac{18 + 63}{E_{Me} + 8} = \frac{2{,}0}{0{,}70};\ E_{Me} = 20\ (Me = Ca)$$

La calcinarea sării C se obține deci CaO. Sarea C trebuie să conțină însă cel puțin un atom de Ca. Rezultă masa ei moleculară minimă M_C :

$$\begin{array}{cc} C(g) & Ca(g) \end{array}$$
$$\begin{vmatrix} M_C & 40 \\ 1{,}25 & 0{,}70 \cdot \frac{40}{56} \end{vmatrix} = 0,\ M_C = 100$$

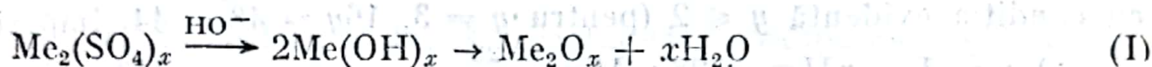
Se determină echivalentul gram al anionului din sarea de calciu :

$$\frac{E_{Ca}}{E_{an}} = \frac{20}{E_{an}} = \frac{0{,}70 \cdot \frac{40}{56}}{1{,}25 - 0{,}70 \cdot \frac{40}{56}};\ E_{an} = 30 = E_{CO_3^{2-}}.\ C = CaCO_3.$$

16. Dacă soluţia unui sulfat oarecare reacţionează cu o soluţie în exces de halogenură de potasiu, se formează un precipitat de 1,2 ori mai greu decît sulfatul iniţial (se are în vedere sarea anhidră). Dacă acelaşi sulfat se tratează cu o bază, precipitatul obţinut, după separare şi uşoară calcinare, cîntăreşte de două ori mai puţin decît sarea anhidră iniţială. Determinaţi despre ce sulfat şi halogenură este vorba. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor care au loc.

Olimpiadă U.R.S.S.

R. Fie A masa atomică a metalului care formează sulfatul $Me_2(SO_4)_x$ şi A' masa atomică a halogenului Y.



$$Me_2(SO_4)_x \xrightarrow{HO^-} 2Me(OH)_x \rightarrow Me_2O_x + xH_2O \qquad (I)$$

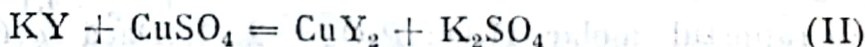
$$\frac{E_{Me_2(SO_4)_x}}{E_{Me_2O_x}} = \frac{E+48}{E+8} = \frac{2}{1};\ E = 32\ (A = E \cdot x)$$

Cazurile care convin sînt:

$$x = 2,\ A = 64,\ Me = Cu;$$

$$x = 3,\ A = 96,\ Me = Mo.$$

Se alege Me = Cu deoarece sărurile de Mo(III) sînt instabile.



$$KY + CuSO_4 = CuY_2 + K_2SO_4 \qquad (II)$$

$\frac{m_{CuY_2}}{m_{CuSO_4}} = \frac{64 + 2A'}{160} = \frac{1,2}{1}$, $A' = 64$, imposibil (nu există halogen cu această masă atomică). Singura halogenură insolubilă a Cu(II) este CuF_2, care însă nu respectă datele numerice ale problemei. Pentru X = I, CuI_2 ce ar trebui să se formeze în reacţia (II), nu poate fi separată, deoarece se descompune: $CuI_2 = CuI + \frac{1}{2} I_2$ (CuI este insolubilă).

Se verifică numeric:

$\frac{m_{CuI}}{m_{CuSO_4}} = \frac{64 + A'}{160} = \frac{1,2}{1}$; $A' = 128$ ce corespunde aproximativ iodului ($A_I = 127$).

17. O cantitate de 10 g dintr-un aliaj care conţine 4 metale este tratat cu o soluţie de hidroxid de soidu. Ca urmare, prin trecerea în soluţie a unui metal, se degajă 5,6 l hidrogen (273 K, 1 atm). Se separă apoi soluţia de precipitat, se acidulează pentru îndepărtarea hidroxidului şi se obţin în urma unor transformări 8,5 g de metal. Reziduul de la tratarea cu NaOH este tratat cu H_2SO_4. Două metale se dizolvă şi rămîne un nou reziduu de 3,032 g format dintr-o substanţă albă care este solubilă în H_2SO_4 concentrat şi în soluţiile concentrate ale unor

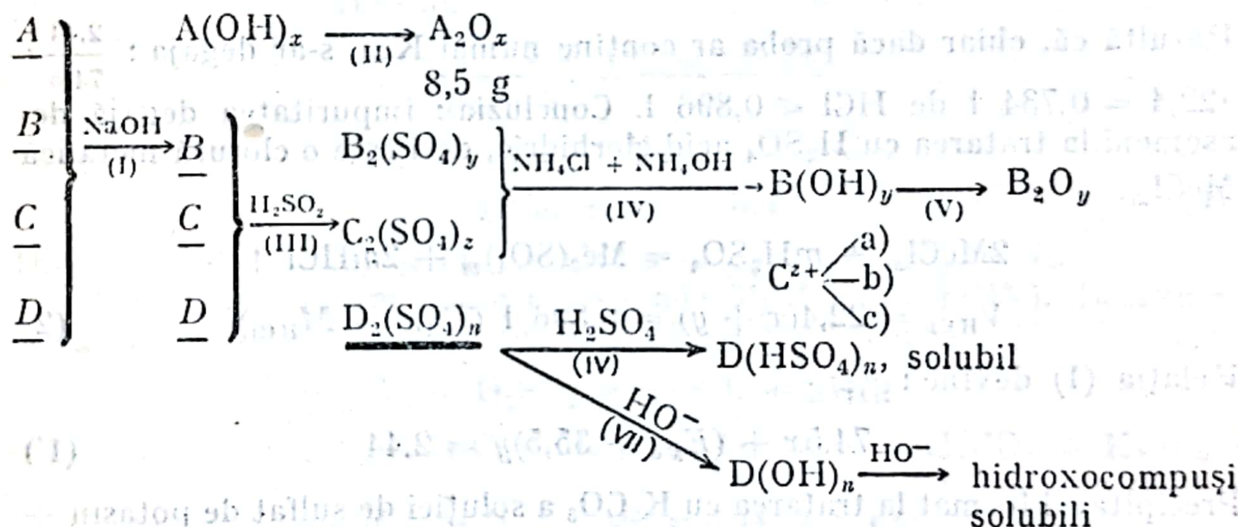
baze tari. Soluţia obţinută în urma tratării cu H_2SO_4 este încălzită la fierbere, după ce i s-a adăugat puţin HNO_3 concentrat, şi apoi este tratată cu NH_4Cl şi NH_3. Precipitatul format trece în 3,194 g dintr-un oxid de metal, căruia îi corespund 1/25 mol de metal. Ultimul metal se poate identifica din soluţia neutralizată, folosind una dintre următoarele reacţii:

a) $+ I^-$ — se formează un precipitat brun;
b) $+ NH_3$ — se formează o soluţie albastru închis;
c) $+ [Fe(CN_6)]^{4-}$ — se formează un precipitat brun-roşcat.

Indicaţi elementele din care este format aliajul, precum şi masa fiecărui component.

R. D. Germană 1976

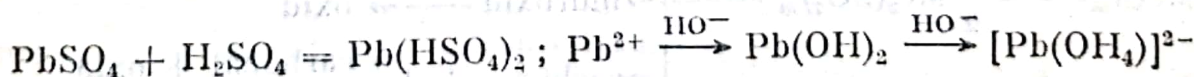
R. Aliajul este format din metalele A, B, C şi D. Transformările descrise în problemă sînt date în schema de mai jos:



(Substanţele subliniate sînt insolubile).
Pentru reacţiile (I) şi (II) se poate scrie:

$$\frac{E_{A_2O_x}}{E_H(g)} = \frac{E_A + 8}{11,2} = \frac{8,5}{5,6};\ E_A = 9\ (A = Al);\ m_{Al} = 4,5\ g$$

— Din reacţia (V) se obţine masa moleculară a oxidului B_2O_y: $M = 71,85$, ce aparţine FeO, $m_{Fe} = 2,234$;
— Cationul C^{z+} care dă reacţiile a), b) şi c) este Cu^{2+};
— Metalul care formează un sulfat insolubil de culoare albă şi dă reacţiile (VI) şi (VII) este plumbul. În 3,032 g $PbSO_4$ sînt $m_{Pb} = 2,072$ g



$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2;\ Pb^{2+} \xrightarrow{HO^-} Pb(OH)_2 \xrightarrow{HO^-} [Pb(OH_4)]^{2-}$$

$$m_{Cu} = 10 - (4,5 + 2,234 + 2,072) = 1,194\ g.$$

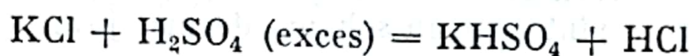
18. O probă de KCl, care conţine ca impuritate o sare necunoscută, nu îşi modifică masa la calcinare în curent de aer sau clor. Tratarea a 2,44 g din acest preparat cu H_2SO_4 concentrat în exces, pune în libertate 0,896 l dintr-un gaz (c.n.). Soluţia transparentă este turnată apoi în exces de soluţie de K_2CO_3 şi precipitatul astfel format, după separare, spălare şi calcinare, produce 0,40 g de reziduu nevolatil. Ce impuritate, şi în ce cantitate, a conţinut preparatul iniţial ?

U.R.S.S. 1979

R. Proba de KCl este formată din x vali KCl şi y vali sare Me_nX_m ($E = E_{Me} + E_X$)

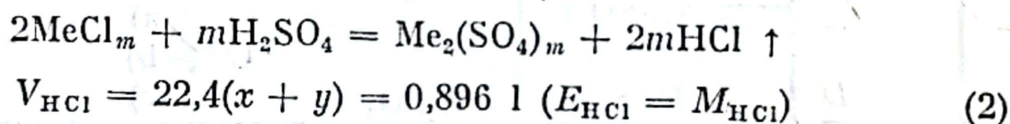
$$74{,}5x + (E_{Me} + E_X)y = 2{,}544 \qquad (1)$$

Din ecuaţia procesului :



$$KCl + H_2SO_4 \text{ (exces)} = KHSO_4 + HCl$$

Rezultă că, chiar dacă proba ar conţine numai KCl, s-ar degaja : $\frac{2{,}44}{74{,}5} \cdot 22{,}4 = 0{,}734$ l de HCl $< 0{,}896$ l. Concluzia : impuritatea degajă deasemeni la tratarea cu H_2SO_4 acid clorhidric, deci este o clorură metalică $MeCl_m$.



$$2MeCl_m + mH_2SO_4 = Me_2(SO_4)_m + 2mHCl \uparrow$$

$$V_{HCl} = 22{,}4(x + y) = 0{,}896 \text{ l } (E_{HCl} = M_{HCl}) \qquad (2)$$

Relaţia (1) devine :

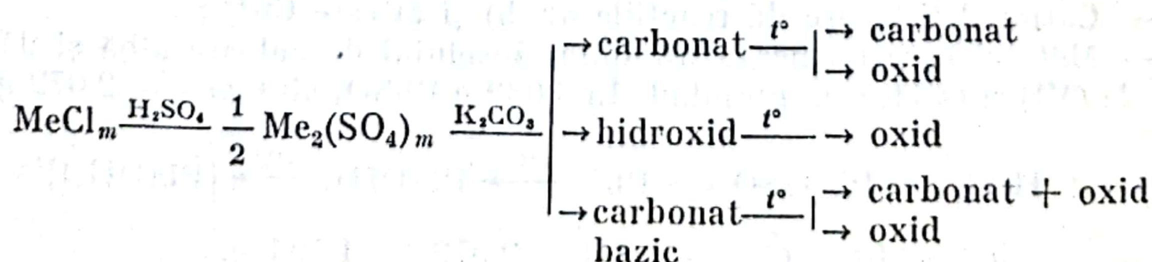
$$74{,}5x + (E_{Me} + 35{,}5)y = 2{,}44 \qquad (1')$$

Precipitatul format la tratarea cu K_2CO_3 a soluţiei de sulfat de potasiu + sulfat de Me, poate fi un carbonat al metalului Me, sau, din cauza mediului bazic (hidroliza K_2CO_3), un carbonat bazic sau chiar hidroxidul metalului Me. La calcinare, din aceste săruri se pot obţine :

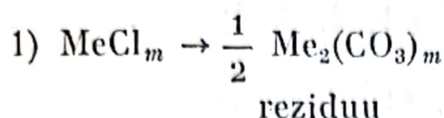
— din carbonat : oxidul metalic sau carbonatul poate rămîne neschimbat ;

— din carbonatul bazic : carbonat + oxid sau oxid ;

— din hidroxid : oxidul.



Cu datele problemei nu se poate rezolva cazul cînd la calcinare se obține carbonat + oxid (nu se cunoaște raportul molar al acestora). Deci transformările posibile sînt :



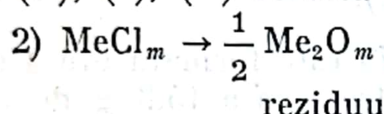
$$1)\ MeCl_m \rightarrow \frac{1}{2}\ \underset{\text{reziduu}}{Me_2(CO_3)_m}$$

$$\frac{M_{MeCl_m}}{E_{Me_2(CO_3)_m}} = \frac{\text{masa}_{MeCl_m}}{\text{masa}_{Me_2(CO_3)_m}}\ ;\ \frac{E_{Me} + 35{,}5}{E_{Me} + 30} = \frac{(E_{Me} + 35{,}5)y}{0{,}4} \qquad (3)$$

$$(E_{Me_2(CO_3)_m} = E_{Me} + E_{CO_3^{2-}} = E_{Me} + 30)$$

$$(E_{Me} + 30)y = 0{,}4 \qquad (3')$$

Din (1′), (2), (3′) rezultă însă $E_{Me} \approx 0{,}17$, imposibil.



$$2)\ MeCl_m \rightarrow \frac{1}{2}\ \underset{\text{reziduu}}{Me_2O_m}$$

$$\frac{E_{Me} + 35{,}5}{E_{Me} + 8} = \frac{(E_{Me} + 35{,}5)y}{0{,}4}$$

$$(E_{oxid} = E_{Me} + E_O = E_{Me} + 8)$$

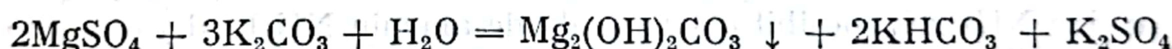
$$(E_{Me} + 8)y = 0{,}4 \qquad (4)$$

Din relațiile (1′), (2) și (4) rezultă $x = y = 0{,}02$, $E_{Me} = 12$.

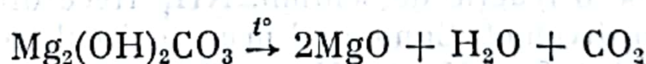
Echivalentul-gram poate corespunde Mg(II) sau Ti(IV). Însă cum $TiCl_4$ este un lichid volatil, se alege Me = Mg. Reacții :



$$MgCl_2 + H_2SO_4 = MgSO_4 + 2HCl$$



$$2MgSO_4 + 3K_2CO_3 + H_2O = Mg_2(OH)_2CO_3 \downarrow + 2KHCO_3 + K_2SO_4$$



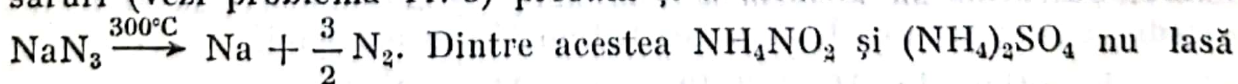
$$Mg_2(OH)_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2MgO + H_2O + CO_2$$

19. La calcinarea a 3,5 g sare s-au obținut 0,96 l (c.n.) element gazos, incolor și inodor, și a rămas un reziduu ce nu mai conține acest element. Determinați formula sării inițiale.

R. Consultînd sistemul periodic, se constată că singurele elemente gazoase, incolore și inodore, sînt : hidrogenul, azotul și oxigenul (se exceptă desigur gazele rare).

— H_2 nu se obține prin calcinarea sărurilor ;

— N_2 se obține pe cale uscată prin descompunerea termică a unor săruri (vezi problema 11.-5) precum și a azidelor de bariu sau sodiu :



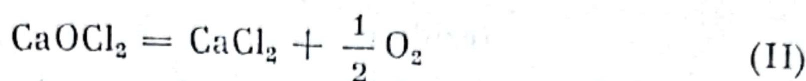
$NaN_3 \xrightarrow{300^\circ C} Na + \frac{3}{2}N_2$. Dintre acestea NH_4NO_2 și $(NH_4)_2SO_4$ nu lasă reziduu, iar celelalte nu verifică numeric.

— Elementul căutat este deci oxigenul. Sărurile care dau la încălzire oxigen sînt : $KClO_4$, $KClO_3$, $KClO_2$, $CaOCl_2$, $KMnO_4$.

Ultimul compus se elimină, deoarece trece la încălzire în K_2MnO_4 care mai conține oxigen.



$$KClO_x = KCl + \frac{x}{2}O_2 \quad (x = 1, 2, 3, 4) \qquad (I)$$



$$CaOCl_2 = CaCl_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad (II)$$

Se încearcă mai întîi reacția (I):

$$\frac{74,5 + 16x}{11,2x} = \frac{3,5}{0,96}$$

Rezultă $x = 3$. Deci sarea supusă descompunerii termice, a fost cloratul de potasiu ($CaOCl_2$ nu verifică numeric).

20. O substanță X cu masa moleculară 79 este formată din 4 elemente și are formula brută AB_5DE_3. Prin tratarea a 15,8 g de substanță X cu $CaCl_2$ rezultă 10,7 g de substanță AB_4Cl. Prin descompunerea termică a 11,85 g de substanță X se obțin 2,55 g substanță AB_3, 6,6 g substanță DE_2 și 2,7 g substanță B_2E. Se cere: a) formula substanței X și compoziția ei procentuală; b) ce acid și în ce cantitate se poate obține din 2,55 g de substanță AB_3; c) cantitatea de acid oxalic anhidru necesară pentru a obține 6,6 g substanță DE_2.

R. S. România 1974.

R. Se poate porni de la formula substanței AB_4Cl, care ar putea fi a unei săruri de amoniu (NH_4Cl), caz în care A = azotul, B = hidrogenul X devine NH_5DE_3, posibil o sare acidă de amoniu NH_4HDE_3 (la tratarea cu $CaCl_2$ are loc o reacție de schimb, NH_4^+ trece din X în NH_4Cl), DE_3 fiind un anion divalent. Cunoscînd masa moleculară a substanței X rezultă ecuația: $14 + 5 + M_D + 3M_E = 79$,

$$M_D + 3M_E = 60 \; (M_D, M_E > 0;\; D, E \neq N, H) \qquad (1)$$

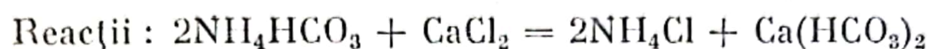
$$M_E = 20 - \frac{M_D}{3} \qquad (1')$$

$$M_E < 20 \qquad (2)$$

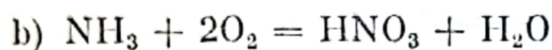
Din ordinea de scriere a formulelor DE_2 și $B_2E = H_2E$ (se scrie, de obicei, întîi elementul electropozitiv) rezultă că E este un element electronegativ cu masa atomică mai mică de 20. Consultînd tabelul periodic, se constată că E ar putea fi fluorul sau oxigenul.

— E = fluorul: $M_D + 3 \cdot 19 = 60$; $M_D = 3$ (imposibil);
— E = oxigenul: $M_D + 3 \cdot 16 = 60$; $M_D = 12$ (D este carbonul).

Se obține imediat formula lui X: NH_4HCO_3.


Reacții : $2NH_4HCO_3 + CaCl_2 = 2NH_4Cl + Ca(HCO_3)_2$


$$NH_4HCO_3 \overset{t^\circ}{\rightleftharpoons} NH_3 + CO_2 + H_2O$$


b) $NH_3 + 2O_2 = HNO_3 + H_2O$

Se obțin $2{,}55 \cdot \frac{63}{17} = 9{,}45$ g HNO_3;

c) Sînt necesare $6{,}6 \cdot \frac{90}{44} = 13{,}5$ g $(COOH)_2$.

Bibliografie

1. Negoiu, D. *Tratat de chimie anorganică*, volumul I (Chimie generală), Editura tehnică, București, 1972.
2. Pauling, L. *Chimie generală*, Editura științifică, București, 1972.
3. Vîlcu, R. *Termodinamica chimică*, Editura tehnică, București, 1975.
4. Albert, F. ș.a. *Chimie generală*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1967.
5. Negoiu, D. *Tratat de chimie anorganică*, volumul II, Editura tehnică, București, 1972.
6. Spacu P., ș.a. *Tratat de chimie anorganică*, volumul III, Editura tehnică, București, 1978.
7. Ripan, R., Ceteanu, I. *Chimia metalelor*, volumul I, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1967.
8. Ripan, R., Ceteanu, I. *Chimia metalelor*, volumul II, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1969.
9. Liteanu, C. *Chimia analitică cantitativă — volumetria*, Ediția a V-a, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1969.
10. Popa, G., Croitoru, V. *Chimia analitică cantitativă — gravimetria*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1971.
11. Blok, N. I. *Analiză chimică calitativă*, Editura Tehnică, București, 1955.
12. Nenițescu, C. D. *Chimie organică*, volumul I, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1974.

Anexa I

Masele atomice ale elementelor (ordine alfabetică)

Denumirea elementului	Simbol	Număr atomic	Masă atomică	Denumirea elementului	Simbol	Număr atomic	Masă atomică
Actiniu	Ac	89	(227)*	Iridiu	Ir	77	192,2
Aluminiu	Al	13	26,9815	Kripton	Kr	36	83,80
Americiu	Am	95	(243)	Lantan	La	57	138,91
Argint	Ag	47	107,86	Lawrenciu	Lr	103	(257)
Argon	Ar	18	39,948	Litiu	Li	3	6,939
Arsen	As	33	74,9216	Luteţiu	Lu	71	174,97
Astatiniu	At	85	(210)	Magneziu	Mg	12	24,312
Aur	Au	79	196,967	Mangan	Mn	25	54,9380
Azot	N	7	14,0067	Mendeleeviu	Md	101	(256)
Bariu	Ba	56	137,34	Mercur	Hg	80	200,59
Beriliu	Be	4	9,0122	Molibden	Mo	42	95,94
Berkeliu	Bk	97	(247)	Neodim	Nd	60	144,24
Bismut	Bi	83	208,98	Neon	Ne	10	20,183
Bor	B	5	10,811	Neptuniu	Np	93	(237)
Brom	Br	35	79,909	Nichel	Ni	28	58,71
Cadmiu	Cd	48	112,40	Niobiu	Nb	41	92,906
Calciu	Ca	20	40,08	Nobeliu	No	102	(254)
Californiu	Cf	98	(251)	Osmiu	Os	76	190,2
Carbon	C	6	12,01115	Oxigen	O	8	15,9994
Ceriu	Ce	58	140,12	Paladiu	Pd	46	106,4
Cesiu	Cs	55	132,905	Platină	Pt	78	195,09
Clor	Cl	17	35,453	Plumb	Pb	82	207,19
Cobalt	Co	27	58,9332	Plutoniu	Pu	94	(244)
Crom	Cr	24	51,996	Poloniu	Po	84	(209)
Cupru	Cu	29	63,54	Potasiu	K	19	39,102
Curiu	Cm	96	(247)	Praseodim	Pr	59	140,907
Dysprosiu	Dy	66	162,50	Prometiu	Pm	61	(147)
Einsteiniu	Es	99	(254)	Protactinu	Pa	91	(231)
Erbiu	Er	68	167,26	Radiu	Ra	88	(226)
Europiu	Eu	63	151,96	Radon	Rn	86	(222)
Fier	Fe	26	55,847	Reniu	Re	75	186,2
Fermiu	Fm	100	(253)	Rodiu	Rh	45	102,905
Fluor	F	9	18,9984	Rubidiu	Rb	37	85,47
Fosfor	P	15	30,9738	Ruteniu	Ru	44	101,07
Franciu	Fr	87	(223)*	Samariu	Sm	62	150,35
Gadoliniu	Gd	64	157,25	Scandiu	Sc	21	44,956
Galiu	Ga	31	69,72	Seleniu	Se	34	78,96
Germaniu	Ge	32	72,59	Siliciu	Si	14	28,086
Hafniu	Hf	72	178,49	Sodiu	Na	11	22,9898
Heliu	He	2	4,0026	Staniu	Sn	50	118,69
Hidrogen	H	1	1,00797	Stibiu	Sb	51	121,75
Holmiu	Ho	67	164,93	Stronţiu	Sr	38	87,62
Indiu	In	49	114,82	Sulf	S	16	32,064
Iod	I	53	126,9044	Taliu	Tl	81	204,37

Anexa I (continuare)

Denumirea elementului	Simbol	Număr atomic	Masă atomică	Denumirea elementului	Simbol	Număr atomic	Masă atomică
Tantal	Ta	73	180,948	Vanadiu	V	23	50,942
Techneţiu	Tc	43	(97)*	Wolfram	W	74	183,85
Telur	Te	52	127,60	Xenon	Xe	54	131,30
Terbiu	Tb	65	158,924	Yterbiu	Yb	70	173,04
Titan	Ti	22	47,90	Ytriu	Y	39	88,905
Toriu	Th	90	232,038	Zinc	Zn	30	65,37
Tuliu	Tm	69	168,934	Zirconiu	Zr	40	91 22
Uraniu	U	92	238,03				

* Valoarea dată în paranteză reprezintă numărul de masă al izotopului cu timpul de viaţă cel mai lung.

Control științific : Dr. ing. **FLORIAN URSEANU**
Redactor : Ing. **CECILIA SIMION**
Tehnoredactor : **VALERIU MORĂRESCU**
Coperta : **TEODORA DOXAN**

Bun de tipar : 17.09.1981. Coli de tipar 21,75
C.Z. 54(076.1).

Întreprinderea poligrafică „Oltenia" Craiova
Str. Mihai Viteazul, nr. 4

